Chemie

der

Organischen Farbstoffe

von

Dr. R. Nietzki

Chemie

der

Organischen Farbstoffe.

Chemie
der
Organischen Farbstoffe.

Von

Dr. R. Nietzki,
Professor an der Universität zu Basel.



Berlin.
Verlag von Julius Springer.
1889.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) Berlin N.

Vorwort.

Vor beinahe drei Jahren habe ich für das von A. Ladenburg herausgegebene „Handwörterbuch der Chemie“ einen Artikel verfasst, welcher eine gedrängte, aber doch zugleich möglichst erschöpfende Geschichte der organischen Farbstoffe enthalten sollte.

Die gute Aufnahme, welche die im Buchhandel erschienenen, nunmehr vergriffenen Separatabdrücke dieses Artikels gefunden haben, veranlasste mich, mit theilweiser Benutzung des letzteren, das vorliegende Werkchen herauszugeben.

Da der erwähnte Artikel als Theil eines Sammelwerkes kein einheitliches in sich abgeschlossenes Ganzes bildet, so war hier zunächst eine Ergänzung der fehlenden Abschnitte, von denen einige an anderen Stellen des Hauptwerkes behandelt waren, nöthig.

Andrerseits war im Laufe der verflossenen Zeit viel neues Material hinzugekommen, und manche Anschauungen über die Constitution einzelner Farbstoffe waren inzwischen modificirt worden.

Schliesslich wäre für manche Abschnitte eine grössere Ausführlichkeit erwünscht gewesen, als es der beschränkte Raum des Handwörterbuches gestattete.

Alle diese Umstände veranlassten mich, das frühere Werkchen einer vollständigen Umarbeitung zu unterwerfen. Die schon früher versuchte Eintheilung der Farbstoffe in natürliche chemische Gruppen konnte in Folge unserer inzwischen erheblich vorgeschrittenen Kenntnisse consequenter

durchgeführt werden, und die ganze Anordnung ist in Folge dessen eine wesentlich andere geworden.

Das Werkchen kann desshalb nicht als eine zweite Auflage des früheren Handbuchartikels gelten, und da ich mir das Ziel gesetzt habe, die Farbstoffe vom möglichst rein chemischen Standpunkt zu behandeln, dem Ganzen mithin die Form eines kleinen chemischen Handbuches zu geben, habe ich für dasselbe den Titel „Chemie der organischen Farbstoffe“ gewählt.

Wie in dem früheren, so ist auch im vorliegenden Werk der Schwerpunkt auf die Beziehungen zwischen chemischer Constitution und Farbstoffcharakter gelegt.

Die technische Darstellung der Farbstoffe konnte auch hier nur im Princip behandelt werden, da ein näheres Eingehen auf technische Details meist nur zur Wiedergabe veralteter, oder sehr schnell veraltender Fabrikationsrecepte führt.

Etwas eingehender als früher habe ich hier die Anwendung der einzelnen Farbstoffe und die Art und Weise ihrer Application auf der Faser behandelt. Doch konnte auch dieser Punkt nur in aller Kürze berücksichtigt werden, während ich hier den Praktiker auf das vorzügliche Buch von J. J. Hummel, Die Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern (deutsch von Dr. E. Knecht. Verlag von J. Springer, Berlin) verweisen kann, welches das vorliegende Werkchen in dieser Richtung ergänzen mag.

Basel, im Oktober 1888.

Der Verfasser.

Die im Text enthaltenen Ziffern beziehen sich auf die am Schlusse des Werkes zusammengestellten Literaturangaben des betreffenden Abschnittes.

Inhaltsverzeichniss.

Berichtigungen.

S. **17** Zeile 5 von unten u. S. **18** Zeile 6 v. oben statt: Bayer lies: Baeyer.
S. **24** Isopurpursäure zu ergänzen. Literaturnachweis: *12*.
S. **51** (Orange G) Zeile 2 v. o. statt: spiritusunlöslichen Modification R. lies: spirituslöslichen Modification G.
S. **60** Zeile 13 v. unten statt: Nigrotin lies: Nigrosin.
S. **66** Zeile 5 v. unten statt: Azoxystilben lies: Azoxystilbensulfosäure.
S. **75** Zeile 7 v. unten statt: Alkalien wird am Licht, lies: Alkalien am Licht.
S. **78** Zeile 4 u. 5 von oben: den Alkaliüberschuss lies: ein Alkaliüberschuss.
S. **101** Zeile 14 v. oben statt: Orthoxylidin lies: Metaxylidin.
S. **104** Zeile 5 und 6 von unten statt: der hier stets angeführten Verfahren ist die Ausbeute eine sehr schlechte, lies: der hier angeführten Verfahren ist die Ausbeute stets eine sehr schlechte.
S. **208** Zeile 8 von oben statt: als Chromogen Rest, lies: als Chromogen den Rest.
S. **208** Zeile 3 von unten statt: Liebermann und von Kostanecki, lies: v. Kostanecki.

Einleitung.

Gewisse chemische Individuen besitzen die Eigenschaft, nur einzelne Bestandtheile des weissen Lichtes zu reflectiren oder durchzulassen, die anderen jedoch zu absorbiren. Mit anderen Worten: solche Körper erscheinen in einer eigenthümlichen, mehr oder weniger charakteristischen Färbung. Derartige Körper finden sich unter den sogenannten chemischen Elementen, und es kann die Färbung derselben je nach Form und Aggregatzustand eine ganz verschiedene sein. Einige Elemente (z. B. das Chrom) bilden durchweg gefärbte Verbindungen, bei anderen ist eine Färbung der Letzteren gewissermaassen als ein Ausnahmsfall zu betrachten, und hängt dann, wenn dieselbe nicht durch ein hinzugetretenes farbgebendes Element bedingt ist, von der Constitution der Verbindung ab.

In letztere Kategorie müssen die gefärbten Kohlenstoffverbindungen gestellt werden.

Von den sogenannten organischen Verbindungen, welche neben dem nie fehlenden Kohlenstoff meistens Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten, ist ein grosser, und wohl bei Weitem der grösste Theil ungefärbt. Andererseits geht der Kohlenstoff mit denselben Elementen oft Verbindungen ein, deren Färbung an Intensität und Charakter diejenigen aller anderen Elemente weit übertrifft.

Solche gefärbte Kohlenstoffverbindungen unterscheiden sich häufig in ihrer procentischen Zusammensetzung nur wenig oder gar nicht von anderen gänzlich farblosen.

Aus letzterer Thatsache geht nun mit Sicherheit hervor, dass es lediglich die Structur dieser Verbindungen ist, welche in einem Fall die Färbung und im anderen die Farblosigkeit bedingt.

Wie die farblosen, so werden auch die gefärbten Kohlenstoffverbindungen im Lebensprocess der Thiere und Pflanzen gebildet, und solche Verbindungen sind es, welche schon in den ältesten Zeiten als Farbmaterialien Verwendung gefunden haben.

Obwohl die in der Natur vorkommenden Farbstoffe schon seit längerer Zeit Gegenstand ausführlicher chemischer Untersuchungen gewesen sind, haben uns Letztere doch der allgemeinen Kenntniss der gefärbten Kohlenstoffverbindungen nur wenig näher geführt.

Erst als es gelang, Farbstoffe auf synthetischem Wege künstlich darzustellen, haben wir nach und nach die Constitution eines grossen Theils dieser Körper näher kennen gelernt.

So wenig man bis jetzt auch etwas über die eigentliche Ursache der Färbung weiss, ist man doch zu der Erkenntniss gelangt, dass diese Färbung eine Charaktereigenschaft ganzer Klassen von chemischen Verbindungen ist, und ist durch die genauere Kenntniss der Constitution dieser Verbindungen in Stand gesetzt, auf einen gewissen Zusammenhang zwischen Färbung und chemischer Structur zu schliessen.

Ueberblicken wir die zahlreichen organischen Verbindungen, so finden wir, dass die Verbindungen des Kohlenstoffs mit nur einem oder mit mehreren gleichwerthigen Elementen ausnahmslos ungefärbt sind.

Wir kennen z. B. keinen gefärbten Kohlenwasserstoff, und auch die durch Eintritt einwerthiger Elemente entstehenden Substitutionsprodukte dieser Körper sind sämmtlich farblos.

Erst durch Eintritt gewisser stets zusammengesetzter und meistens mehrwerthiger Radikale wird die Färbung bedingt, dabei ist aber zur Erzeugung eines wirklichen Farbstoffs eine gewisse Anhäufung von Kohlenstoff im Molekül nöthig.

Aus letzterem Grund gehören fast sämmtliche organische Farbstoffe der aromatischen Reihe an, sie sind Derivate des Benzols, des Naphtalins, Anthracens oder Chinolins.

Die Radikale, welche im Stande sind, einem Kohlenwasserstoff Färbung zu verleihen, zeigen unter allen Umständen ein charakteristisches Verhalten gegen den nascenten Wasserstoff.

Gefärbte Kohlenstoffverbindungen werden durch den nascenten Wasserstoff mit grösserer oder geringerer Leichtigkeit in farblose Körper verwandelt. Der dabei sich abspielende Process kann jedoch ein sehr verschiedener sein. So z. B. wird die Nitrogruppe in eine Amidogruppe übergeführt, die sich durch Oxydation nicht wieder in die Nitrogruppe zurückverwandeln lässt. Ebenso wird die Azogruppe in zwei Amidogruppen verwandelt. Als Zwischenprodukte treten im letzteren Falle jedoch häufig Hydrazokörper auf, und diese können als Prototypen einer Reihe von farblosen Substanzen angesehen wer-

den, welche man Leukokörper nennt. Ein grosser Theil der Farbstoffe geht bei der Reduktion in solche Leukokörper über, welche meist um zwei Wasserstoffatome reicher sind als der Farbstoff, und die sich durch Oxydation wieder in Letzteren zurückführen lassen.

Diese Thatsache veranlasste Gräbe und Liebermann schon im Jahre 1867 (Berichte I, S. 106) in den gefärbten Kohlenstoffverbindungen, welche durch Reduktion in Leukokörper übergehen, eine Bindung der farbgebenden Gruppen in der Weise, wie sie damals zwischen den Sauerstoffatomen des Chinons allgemein angenommen wurde, zu vermuthen. Im Jahre 1876 stellte O. N. Witt (Ber. IX, S. 522) eine ausführlichere Theorie über das Wesen der Farbstoffe auf, welche sich in folgenden Sätzen zusammenfassen lässt:

Die Farbstoffnatur eines Körpers ist bedingt durch die Anwesenheit einer gewissen Atomgruppe, welche als farbgebende Gruppe oder Chromophor zu bezeichnen ist.

Durch Eintritt des Chromophors entsteht zunächst ein mehr oder weniger gefärbter Körper, welcher jedoch kein eigentlicher Farbstoff ist. Für die Erzeugung des Letzteren ist der Eintritt eines oder mehrerer Radikale nothwendig, welche dem Körper salzbildende (saure oder basische) Eigenschaften verleihen.

Solche Körper, welche nur das Chromophor enthalten, bezeichnet Witt als „Chromogene“.

Es ist hier vor Allem nöthig, den Unterschied zwischen gefärbten Körpern und eigentlichen Farbstoffen etwas näher zu präcisiren.

Wir verstehen unter wirklichen Farbstoffen solche Körper, welche ausser ihrer eigentlichen Färbung noch die Eigenschaft des Färbens besitzen. Es beruht Letztere auf einer eigenthümlichen Verwandtschaft der Farbstoffe zur Faser, namentlich zur Thierfaser.

Bringt man beispielsweise einen Seidenstrang in die Lösung eines Farbstoffs, so färbt sich der Erstere nach und nach, während die Flüssigkeit, wenn sie nicht zu concentrirt war, schliesslich ihren Farbstoffgehalt verliert.

Diese Eigenschaft des Anfärbens kommt nun hauptsächlich solchen Körpern zu, welche einen mehr oder weniger ausgesprochenen Säure- oder Basencharakter besitzen.

Es ist wahrscheinlich, dass diese Erscheinung, wenigstens in vielen Fällen, mit einer theils sauren, theils basischen Eigenschaft der Faser zusammenhängt, welche sich in einem Fall der Farbsäure, im andern der Farbbase gegenüber geltend macht.

Gewisse Thatsachen sprechen dafür, dass die Verbindungen der Farbstoffe mit der Faser nichts anderes sind als salzartige Verbindungen, in welchen die Faser in einem Fall die Rolle einer Säure, im andern die Rolle einer Base spielt.

Das Rosanilin ist z. B. in Form seiner freien Base ungefärbt, während seine Salze gefärbt sind. Bringt man jedoch in die farblose Lösung der Rosanilinbase einen Woll- oder Seidenstrang und erwärmt die Flüssigkeit, so färbt sich der Strang intensiv roth, und zwar ebenso intensiv, als ob die entsprechende Menge von Rosanilinchlorhydrat oder eines andern Rosanilinsalzes angewendet wurde. Diese Erscheinung ist kaum anders zu erklären, als dass die farblose Rosanilinbase mit der Faser eine Verbindung eingeht, welche sich wie ein Salz des Rosanilins verhält und wie dieses gefärbt ist. Die Faser spielt in dieser Verbindung die Rolle einer Säure.

Salze von Farbbasen werden vermuthlich durch den Färbeprocess zerlegt, wenigstens erklärt diese Annahme die Thatsache, dass gewisse sehr stark basische Farbstoffe in Form ihrer Salze die Wolle nicht anfärben. Ein solcher Farbstoff ist z. B. das Methylgrün. Seine Salze sind wie die aller Ammoniumbasen sehr beständig, ein hineingebrachter Wollstrang vermag dieselben nicht zu zerlegen und wird deshalb nicht gefärbt. Die Färbung findet jedoch statt, wenn man das Bad durch Ammoniak schwach alkalisch macht. Die Seidenfaser scheint stärker saure Eigenschaften zu besitzen als die Wollfaser, da sie auch durch derartige Farbstoffe gefärbt wird.

Aehnliche Erscheinungen zeigen sich beim Anfärben einiger sauren Farbstoffe. Die thierische Faser ist meist nicht im Stande die Salze der Farbsäuren zu zerlegen, und Letztere müssen durch Zusatz einer stärkeren Säure in Freiheit gesetzt werden.

Einige Farbsäuren (z. B. die Sulfosäuren der Amidoazokörper) besitzen eine andere Färbung als ihre Alkalisalze. Hier tritt nun die Erscheinung ein, dass die freie Sulfosäure die Faser nicht mit der ihr eigenthümlichen Farbe, sondern mit der ihrer Alkalisalze anfärbt. Die Faser muss hier also die Rolle einer Base spielen.

Schwieriger ist wohl vom chemischen Standpunkt die Eigenschaft einiger natürlichen Farbstoffe (Curcumin, Carthamin, Orleans), sowie vieler Azofarbstoffe, sich mit der Pflanzenfaser direkt zu vereinigen, erklärbar. Verschiedene Tetrazofarbstoffe fixiren sich in Form der Salze ihrer Sulfosäuren direkt auf ungebeizter Baumwolle.

Auch dieser Process kann kaum als ein rein mechanischer auf-

gefasst werden, denn obige Eigenschaft steht in zu sicherem Zusammenhange mit der chemischen Constitution der erwähnten Farbstoffe.

Einige Pflanzengewebe, z. B. die Jute (Bastfaser von *Corchorus*-Arten) besitzen in Folge ihres Gehaltes an inkrustirenden Substanzen die Eigenschaft, die meisten Farbstoffe direkt zu fixiren. Bemerkenswerth ist ferner die Eigenschaft einiger basischen Farbstoffe, auf präcipitirtem Schwefel, gallertartiger Kieselsäure, Kieselguhr etc. anzufärben.

Schliesslich sind hier noch die Eigenschaften der sogenannten Oxycellulose zu erwähnen.

Behandelt man reine Pflanzenfaser mit Chlor, Chromsäure oder ähnlichen Oxydationsmitteln, so erhalten sie dadurch die Eigenschaft basische Farbstoffe zu fixiren.

Unterzieht man die Radikale, welche als Chromophore wirken, einer näheren Betrachtung, so findet man unter den einwerthigen Gruppen nur die Nitro- und Nitrosogruppe. Diese sind aber für sich allein kaum im Stande einen Kohlenwasserstoff zu färben. Es ist dazu die Gegenwart eines salzbildenden Radikals nöthig, welches vielleicht mit dem Chromophor ein geschlossenes Ganzes bildet.

Aehnlich liegen die Verhältnisse meist, wenn ein mehrwerthiges Chromophor mit je einer Valenz in mehrere Kohlenwasserstoffreste eintritt, welche unter einander nicht in Verbindung stehen, wie dieses z. B. bei den einfachen Ketonen der Fall ist, während bei den Doppelketonen (Chinonen), sowie bei ringförmig constituirten einfachen Ketonen (z. B. Diphenylenketon), Färbung vorliegt.

Das Azobenzol bildet in dieser Hinsicht eine scheinbare Ausnahme (siehe weiter unten).

Die Ketongruppe, $C=O$, ist, namentlich wenn sie, wie in den Chinonen, zweimal vorkommt, eines der wichtigsten und häufigsten Chromophore. Das darin enthaltene Sauerstoffatom kann durch andere zweiwerthige Radikale, wie durch Schwefel oder durch zwei Valenzen des dreiwerthigen Stickstoffs ersetzt werden, und es entstehen dann die Gruppen $C=S$ und $C=N-$, bei welchen die chromophoren Eigenschaften meist noch gesteigert sind.

So sind z. B. die Derivate der einfachen Ketone ungefärbt, die der Thioketone, Ketonimide und Hydrazide, gefärbt.

Die Gruppe $C=O$ scheint, wie schon oben bemerkt, nur im geschlossenen Kohlenstoffring als Chromophor zur Geltung zu kommen. Dem Typus der Doppelketone, (Ortho- und Parachinone) lässt sich

eine grosse Anzahl von Farbstoffen unterordnen, und wenn man die heut ziemlich allgemein herrschende Ansicht über die Constitution der Chinone consequent durchführen will, d. h. wenn man die unten stehende Formel I der Formel II vorzieht, so muss auch die Formelschreibweise einer grossen Anzahl von Farbstoffen geändert werden.

I: O = C, HC, CH, HC, CH, C = O

II: C, HC, CH, O, O, HC, CH, C

Chinon.

Man muss alsdann in den sich vom Chinonimid ableitenden Indaminen ebenfalls eine Umwandlung der tertiären Kohlenstoffatome in secundäre annehmen.

NH, NH — Chinonimid. (Unbekannt.)

$N - C_6\,H_4\,NH_2$, NH — Indamin.

$N - C_6\,H_4\,NH_2$, O — Indophenol.

Auch im Rosanilin und der Rosolsäure könnte eine ähnliche Constitution angenommen werden.

$C = (C_6\,H_4\,NH_2)_2$, NH — Rosanilin.

$C = (C_6\,H_4\,OH)_2$, O — Rosolsäure.

Hier wäre der Sauerstoff der einen Ketongruppe durch einen zweiwerthigen Methanrest vertreten.

Analog den Parachinonen, sind die Orthochinone z. B. das β-Naphtochinon, das Phenanthrenchinon etc. constituirt, diese bilden aber wieder den Uebergang zu einer Reihe von Körpern, die sich in mancher Hinsicht den Parachinonen an die Seite stellen lassen: den Azinen.

Reagirt ein Orthochinon auf ein Orthodiamin, so treten die Sauerstoffatome des Letzteren aus, und an ihre Stelle treten tertiär gebundene Stickstoffatome. Es wird so ein neuer, von zwei Stickstoff- und vier Kohlenstoffatomen gebildeter sechsgliedriger Ring gebildet, welcher sich insofern mit dem Parachinonring vergleichen lässt, als hier die beiden in Parastellung befindlichen chromophoren CO-Gruppen durch tertiäre Stickstoffatome vertreten sind.

Diese Analogie tritt am deutlichsten hervor, wenn man das einfachste aromatische Azin mit dem Anthrachinon vergleicht:

Anthrachinon. Phenazin.

Den Azinen sind in gewisser Hinsicht das Chinolin und das Acridin analog.

Chinolin. Acridin.

Hier ist nur ein Kohlenstoff durch Stickstoff vertreten, und

wohl darum die chromogene Natur dieser Körper weniger ausgeprägt wie die der vorigen.

Es lässt sich im Allgemeinen die Regel aufstellen, dass die einfachsten Chromophore zunächst gelbe Farbstoffe erzeugen und dass die Farbe erst bei den stärkeren und complexeren durch Roth in Blau etc. übergeht. So sind z. B. alle Chinolin- und Acridinfarbstoffe gelb gefärbt, während bei den Azinen nur die einfachsten Repräsentanten diese Farbe zeigen, die dann durch Eintritt salzbildender Gruppen in Roth bis Blau übergeht.

In noch anderen Farbstoffen muss der Laktonring $C = O — O$ angenommen werden, in welchem ebenfalls wieder die Sauerstoffatome durch primär gebundenen Stickstoff ersetzt werden können (Indigofarbstoffe).

Ueberblickt man die Constitution der hier behandelten Chromogene, so findet man, dass die meisten derselben das Chromophor in einem geschlossenen Ring als eine Gruppe enthalten, die sich von den übrigen Gliedern durch Valenz und Bindung wesentlich unterscheidet.

Wir sehen z. B. in den nach dem Chinontypus constituirten Körpern zwei secundär gebundene Kohlenstoffatome neben vier tertiären.

Auch wo vier secundäre Kohlenstoffatome vorhanden sind, wie z. B. in der Rhodizonsäure $C_6 (OH)_2 O_4$, bleibt die Färbung bestehen. Werden aber alle sechs Kohlenstoffatome des Benzols in secundäre übergeführt, wie es beim Trichinoyl oder Perchinon: $C_6 O_6$ der Fall ist, so verschwindet die Färbung völlig*).

Das Gleiche geschieht, wenn durch Reduktion das Chinon in Hydrochinon und dadurch sämmtliche Kohlenstoffatome in tertiäre übergeführt werden. Der Versuch, die Färbung der Kohlenstoffverbindungen mit der Existenz eines solchen heterogenen Ringes in Zusammenhang zu bringen, hat an sich viel Verlockendes, aber es ist nicht zu leugnen, dass eine Anzahl von gefärbten Körpern diesen Bedingungen nicht entsprechen. Solche Körper sind z. B. die Thioketone, Ketonimide und Hydrazide, wie z. B. das Tetramethyldiamidothiobenzophenon

---

*) Die Untersuchungen von Hantzsch (Ber. XX) machen die Annahme, dass die Farblosigkeit des Trichinoyls und der Leukonsäure mit der Hydratisation dieser Körper zusammenhängt, unwahrscheinlich.

$$(CH_3)_2N - C_6H_4 - \underset{\underset{S}{\|}}{C} - C_6H_4N(CH_3)_2$$

und das Auramin:

$$(CH_3)_2N - C_6H_4 - \underset{\underset{NH}{\|}}{C} - C_6H_4N(CH_3)_2,$$

bei denen das Chromophor CS und CNH nicht in einem geschlossenen Ring, sondern in einer offenen Kette steht.

Auch die Nitrokörper lassen sich schwierig in obige Reihe bringen, und wir sehen in ihnen fast den einzigen Fall, wo eine einwerthige Gruppe als Chromophor wirkt. Es unterliegt aber wohl keinem Zweifel, dass in den amidirten und hydroxylirten Nitrokörpern gewisse Beziehungen zwischen der Nitrogruppe und dem Hydroxyl oder Amid obwalten. Es ist gar nicht unwahrscheinlich, dass den Nitrophenolen eine ähnliche Constitution zukommt, wie den Nitrosophenolen, welche gegenwärtig allgemein als Chinonoxime aufgefasst werden.

Eine Klasse von Farbstoffen, deren Eigenschaften mit Bezug auf ihre Constitution auffallen müssen, sind die Azokörper, speciell aber ihr einfachster Repräsentant, das Azobenzol.

Während wir durch Substitution eines einzelnen Wasserstoffs in einem Benzolring, selbst wenn zwei solche Ringe durch ein zweiwerthiges Radikal verkettet werden, wenig oder gar nicht gefärbte Körper erhalten, ist das Azobenzol eine intensiv gefärbte Verbindung und ein starkes Chromogen.

Es liesse dieses an sich fast die Vermuthung aufkommen, dass dem Azobenzol nicht in allen Reaktionen die einfache Constitutionsformel $C_6H_5 - N = N - C_6H_5$ zukommt, und einzelne Thatsachen könnten hier zu weiteren Speculationen verleiten!

Die grosse Leichtigkeit, mit welcher das Azobenzol, namentlich aber das daraus entstehende Hydrazobenzol in ein Derivat des Diphenyls, das Benzidin, übergeht, scheint fast darauf hinzudeuten, dass zwischen den beiden Benzolkernen eine Art von loser Bindung vorliegt. Es liesse sich diese nur mit der Anschauung vereinigen, dass, nach Analogie der Chinone, eine Lösung der doppelten Bindungen im Benzolring stattfindet.

Es käme diese Auffassung in nachstehender Formel zum Ausdruck:

```
    N ———— N
    ‖       ‖
 H/  \H  H/  \H
 |    ‖  ‖    |
 H\  /H  H\  /H
    H ———— H
```

Selbstredend gehören derartige Formeln in das Gebiet der Hypothese, und können nur als Versuche, die sämmtlichen Farbstoffe unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen, betrachtet werden.

Eine Eigenthümlichkeit der Radikale, welche als Chromophore dienen können, ist die, dass sie dem betreffenden Körper stets eine gewisse Tendenz entweder zur Basicität oder zur Acidität verleihen, dass sie mit andern Worten niemals völlig neutrale Gruppen sind. Durch die eintretenden salzbildenden Gruppen wird diese Eigenschaft nach der einen oder anderen Richtung verstärkt. Wir können die Chromophore nach diesem Verhalten in säurebildende und basenbildende eintheilen.

Die Chinongruppe ist z. B. ein stark säurenbildendes Chromophor. Während die einfach hydroxylirten Kohlenwasserstoffe nur schwach saure Eigenschaften besitzen, ist der Säurecharakter der hydroxylirten Chinone ein sehr starker. Eine ähnliche Wirkung kommt der Nitrogruppe zu. Chromophore, welche neben Stickstoff keinen Sauerstoff enthalten, zeigen die Tendenz zur Basenbildung.

Es bleibt hier noch übrig, die mehrfach erwähnten salzbildenden Gruppen einer näheren Betrachtung zu unterziehen.

Die Wirkung dieser salzbildenden Gruppen kann eine ganz verschiedene sein, und wir sind auch hier berechtigt, dieselben in zwei scharf gesonderte Klassen zu theilen.

Einige, vorzugsweise saure, Radikale, wie z. B. die Sulfogruppe SO_3H und die Carboxylgruppe $COOH$, sind im Stande einem Chromogen saure Eigenschaften zu verleihen, ohne die Färbung desselben erheblich zu beeinflussen oder zu steigern. Im Gegentheil drücken diese Gruppen das Färbevermögen häufig bedeutend herab.

Derartige Körper zeigen dann das Verhalten von sauren Farbstoffen und dem eingetretenen Säurerest kommt die Rolle zu, die Vereinigung mit der Faser zu vermitteln.

Azobenzol hat z. B. als völlig neutraler Körper keine Verwandt-

schaft zur Thierfaser. Die Sulfosäuren und Carbonsäuren desselben wirken dagegen als schwache Farbstoffe. Ganz anders ist der Einfluss der Hydroxyl- sowie der Amidogruppe.

Diese Radikale ertheilen einerseits dem Chromogen saure oder basische Eigenschaften, andererseits wird aber durch ihren Eintritt die Färbung des Körpers erheblich modificirt, meist gesteigert, häufig sogar erst hervorgerufen. Während die Radikale der ersteren Kategorie (die Sulfo- und Carboxylgruppe) einfach als „Salzbilder" bezeichnet werden können, möchten wir für die Letzteren die unlängst von Witt vorgeschlagene Bezeichnung „Auxochrome" (Witt. Berichte XXI, 325) adoptiren.

Diese Gruppen stehen zu dem Chromophor stets in gewissen, noch nicht aufgeklärten Beziehungen. Wir sehen z. B. an dem oben erwähnten Beispiel der Oxychinone, dass die chromophore Chinongruppe dem auxochromen Hydroxyl stark saure Eigenschaften ertheilt. Ein ähnliches ist in den Phtaleïnen und Rosolsäurefarbstoffen der Fall. Diese Hydroxylgruppen übernehmen aber gleichzeitig die Rolle der Salzbilder: sie sind es, welche die Verwandtschaft zur Faser vermitteln. Etwas anders ist in den meisten Fällen das Verhalten der auxochromen Amidogruppen zu den basenbildenden Chromophoren.

Es kann dieses Verhalten leicht an den basischen Triphenylmethanfarbstoffen, z. B. am Rosanilin klar gemacht werden. Das Rosanilin enthält das Chromophor $=C=R=NH$, ausserdem aber zwei auxochrome Amidogruppen.

Unstreitig ist es die Imidgruppe des Chromophors, an welche sich bei Bildung der einsäurigen rothgefärbten Rosanilinsalze der Säurerest anlagert, und welche auch bei der Fixation auf die Faser die vermittelnde Rolle spielt.

Letzteres geht schon aus dem Umstand hervor, dass sich das Rosanilin mit der rothen Farbe dieser Salze anfärbt, während die durch Absättigen der Amidogruppen entstehenden Salze gelb gefärbt sind.

Fast noch augenfälliger lässt sich dieses Verhalten an den amidirten Azinen zeigen.

Die Azine enthalten das Chromophor $\left\langle\begin{array}{c}N\\ |\\ N\end{array}\right\rangle$, die einfachsten Vertreter dieser Klasse sind schwache Basen, deren Salze nur bei Gegenwart eines Säureüberschusses beständig und in den meisten Fällen roth oder violett gefärbt sind.

Die amidirten Azine, wie z. B. das Toluylenroth (Diamidoazin), sind starke Basen, welche ebenfalls rothe, aber beständige, einsäurige Salze bilden.

Das Säuremolekül ist aber ebenfalls an die Azingruppe gebunden, und die Amidogruppen gehen nur bei Gegenwart eines Säureüberschusses in Salzbindung, welche hier von einem auffallenden Farbenübergang durch Blau in Grün begleitet ist.

Da das Toluylenroth sich aber mit rother, und nicht etwa mit blauer oder grüner Farbe auf der Faser anfärbt, so muss auch lediglich die Azingruppe hier die Vereinigung vermitteln.

Es geht aus diesen Thatsachen hervor, dass die auxochromen Amidogruppen in den angeführten Fällen nur den an sich schwachen Basencharakter des Chromophors verstärken, selbst aber nicht als Salzbilder wirken. Mit dieser Verstärkung wird aber gleichzeitig die Intensität der Färbung bedeutend erhöht, wie denn, nach einem von Witt ausgesprochenen Satz, unter zwei sonst analogen Farbstoffen stets derjenige der bessere ist, welcher die stärksten salzbildenden Eigenschaften besitzt.

Es ergiebt sich daraus von selbst, dass die Gegenwart eines basischen Auxochroms neben einem säurebildenden Chromophor, oder das umgekehrte Verhältniss, stets einen schwachen Farbstoff erzeugt. So z. B. besitzen die Nitraniline nur einen schwachen, die Nitrophenole dagegen einen weit stärkeren Farbstoffcharakter.

Aus dem oben gesagten geht hervor, dass man die wirklichen Farbstoffe ihrem Verhalten zur Faser gemäss, in zwei grosse Klassen: in basische und saure Farbstoffe eintheilen kann.

Indifferente gefärbte Körper, wie z. B. der Indigo, zeigen an und für sich keine Verwandtschaft zur Faser. Sie können nur zum Färben dienen, wenn sie aus einer löslichen Verbindung unlöslich auf der Faser niedergeschlagen werden (wie bei der Küpenfärbung), oder wenn man ihnen durch Ueberführung in eine Sulfosäure salzbildende Eigenschaften verleiht.

Als neutrale Farbstoffe könnten die Salze gewisser Azosulfosäuren bezeichnet werden, welche sich direkt auf der Pflanzenfaser fixiren.

Basische und saure Farbstoffe fixiren sich im Allgemeinen nur auf der thierischen Faser direkt. Die Pflanzenfaser bedarf einer besonderen Beize.

Für basische Farbstoffe dient zu diesem Zweck ganz allgemein

die Gerbsäure, welche mit diesen schwerlösliche Verbindungen eingeht.

Bringt man z. B. Baumwolle in eine Gerbsäurelösung, so bleibt ein Theil derselben, selbst nach dem Auswaschen, darauf haften. Auf der so behandelten Baumwolle können jetzt die meisten basischen Farbstoffe gerade so gut aufgefärbt werden, wie auf Wolle.

In der Praxis wird die mit Tannin gebeizte Baumwolle häufig noch mit Brechweinstein oder anderen Antimonpräparaten behandelt. Es entsteht hier eine unlösliche Verbindung der Gerbsäure mit Antimonoxyd, welche mit grosser Leichtigkeit basische Farbstoffe fixirt.

Die so erhaltenen Färbungen zeichnen sich vor den mit Tannin allein hergestellten durch grössere Beständigkeit gegen Seife aus.

Verschiedene saure Farbstoffe zeigen die Eigenschaft mit Metalloxyden unlösliche Lacke zu bilden, welche in ihrer Färbung von dem ursprünglichen Farbstoff ganz verschieden sind, und je nach der Natur der Metalle ganz erheblich variiren.

Es wird diese Eigenschaft vielfach zum Fixiren der Farbstoffe auf der Faser, namentlich auf Baumwolle, benutzt, so ausschliesslich bei den Anthrachinonfarbstoffen, und bei einem grossen Theil der in der Natur vorkommenden Farbkörper.

Die Eigenschaft des „Anfärbens auf metallische Beizen" ist eine sehr eigenthümliche, und eine Erklärung für dieselbe ist bis jetzt kaum zu geben. Bringt man einen mit Thonerde oder Eisenoxyd gebeizten Stoff in eine Alizarinflotte, so schlägt sich der betreffende Farbstofflack fest auf der Faser nieder, und geht mit derselben eine innige Verbindung ein.

Man sollte nun annehmen, dass alle Farbstoffe, welche mit Metalloxyden schwerlösliche Lacke bilden, auch die Eigenschaft des Beizenfärbens zeigen. Dies ist aber nur bei vereinzelten Körpern der Fall. Die Eosinfarbstoffe, sowie sämmtliche Oxyanthrachinone, bilden schwer lösliche Lacke, aber die ersteren werden gar nicht, von Letzteren nur die Derivate des Alizarins auf Beizen fixirt.

Wie es scheint, ist es nöthig, dass der entstehende Lack eine gewisse Verbindung mit der Baumwollfaser eingehe, wo diese fehlt, haftet derselbe nur oberflächlich und wird schon während der Färbeprocedur mechanisch entfernt. Seltsamer Weise steht die Eigenschaft des Beizenfärbens in nahem Zusammenhang mit der Constitution, namentlich der relativen Stellung der einzelnen Gruppen. (Vergl. Chinonfarbstoffe.)

Um den Werth eines Farbstoffes als Handelswaare zu bestimmen, giebt es nur ein zuverlässiges Mittel: das Probefärben. Alle zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Titrirmethoden sind mehr oder weniger unzuverlässig und werden durch die Natur der vorhandenen Verunreinigungen beeinflusst.

Nur bei einigen in sehr reinem Zustande zur Verwendung kommenden Farbstoffen werden, neben der Probefärbung, gewichtsanalytische Bestimmungen vorgenommen. So z. B. bestimmt man in dem teigförmigen Alizarin nach sorgfältigem Auswaschen den Trockengehalt und etwaigen Aschengehalt.

Das Probefärben ist nichts anderes als eine colorimetrische Vergleichung des zu untersuchenden Farbstoffes mit einem solchen von bestimmtem Gehalt und bekannter Qualität. Werden zwei derartige Farbstoffproben in gleichen Mengen auf genau gleich schwere Woll- oder Seidenstränge gefärbt, so wird man eine Differenz im Farbstoffgehalt von 2—5 Procent an der Nüancendifferenz beider Stränge noch wahrnehmen können.

Bei einer zweiten Färbung wird es dann gelingen, durch Abänderung der Mengenverhältnisse der Produkte, beide Stränge auf dieselbe Tiefe zu bringen, und der relative Farbgehalt des zu untersuchenden Körpers mit Bezug auf den bekannten ergiebt sich dann durch einfache Rechnung. Gleichzeitig kann man aber aus der erhaltenen Nuance einen Schluss auf die Reinheit des Farbstoffes, sowie auf die Natur etwa vorhandener Verunreinigungen ziehen.

Für den Zeugdruck finden sowohl die basischen, als auch diejenigen sauren Farbstoffe Verwendung, welche mit Metalloxyden Lacke zu bilden im Stande sind.

Bei der Anwendung der basischen Farbstoffe in der Druckerei macht man von der Unlöslichkeit der entsprechenden Tanninverbindungen Gebrauch.

Die Tannate sämmtlicher Farbbasen sind unlöslich in Wasser, aber meist löslich in verdünnter Essigsäure. Man druckt die Farbstoffe gleichzeitig mit Tannin und verdünnter Essigsäure auf. Der in der Essigsäure gelöste Tanninlack durchdringt die Faser, durch das nachfolgende Dämpfen wird die Essigsäure verjagt und der Lack bleibt in unlöslicher Form zurück. Durch eine nachträgliche Passage von Brechweinstein erhalten die basischen Farbstoffe meist eine grössere Seifenbeständigkeit.

Saure Farbstoffe, wie Alizarin etc., werden in Form der freien

Säuren gleichzeitig mit der metallischen Beize (Aluminium-, Eisen- oder Chromacetat) aufgedruckt. Das nachfolgende Dämpfen verjagt auch hier die Essigsäure und das zurückbleibende Metalloxyd vereinigt sich mit der Farbsäure zu einem festhaftenden Lack.

Von den in der Natur vorkommenden Farbstoffen ist bis jetzt nur eine kleine Anzahl auf synthetischem Wege dargestellt worden (Indigblau, Alizarin, Purpurin). Trotzdem ist die Zahl der künstlich dargestellten Farbstoffe eine ausserordentlich grosse.

Einige derselben, wie die Phtaleïne und die Rosolsäure, stehen vielleicht betreffs ihrer Constitution zu einigen natürlich vorkommenden Farbstoffen in gewisser Beziehung, die meisten gehören jedoch eigenen Körperklassen an, welche weder im Thierreich noch im Pflanzenreich vertreten zu sein scheinen.

Während die in der Natur vorkommenden Körper mit wenigen Ausnahmen (Indigblau, Berberin) nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, finden sich in vielen künstlichen Farbkörpern stickstoffhaltige Gruppen, welche ihnen häufig einen ausgesprochenen Basencharakter verleihen. Einige enthalten ferner Chlor, Brom, Jod oder Schwefel.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Körper haben bis jetzt fast ausschliesslich die Produkte der trocknen Destillation geliefert, unter denen namentlich der bei der Gasfabrikation abfallende Steinkohlentheer eine wichtige Rolle spielt. Die Entdeckung und erste Darstellung der künstlichen Farbstoffe knüpft sich deshalb eng an die ersten Untersuchungen der trocknen Destillationsprodukte, und die weitere Entwicklung der Leuchtgasindustrie hat, im Verein mit einer Reihe darauf bezüglicher wissenschaftlicher Arbeiten, die jetzt in grossartigem Maassstabe betriebene Farbenfabrikation ins Leben gerufen.

Das Verdienst, die ersten Farbstoffe aus den Produkten der trocknen Destillation dargestellt zu haben, gebührt v. Reichenbach (Pittakal aus Holztheer 1832) und Runge (Rosolsäure aus Steinkohlentheer 1834) (*1*).

Die Entdeckungen dieser Chemiker blieben jedoch lange Zeit unbeachtet, und erst, nachdem durch eine Reihe von wissenschaftlichen Untersuchungen die Kenntniss der trocknen Destillationsprodukte wesentlich gefördert worden war, nahm die Bildung gefärbter Derivate aus demselben wieder die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch.

Die Untersuchungen von A. W. Hofmann, Zinin und Fritzsche waren es namentlich, welche den Zusammenhang zwischen Benzol, Anilin, Phenol etc. aufklärten, die Constitution dieser Körper klar legten und dadurch der späteren Farbenindustrie den Boden ebneten.

Der erste zur technischen Verwendung kommende Farbstoff, das „Mauvëin", wurde 1856 von Perkin entdeckt; fast in dieselbe Zeit fällt die Beobachtung des Rosanilins durch Nathanson, welcher es durch Erhitzen (*2*) von Anilin mit Aethylenchlorid erhielt.

Zwei Jahre später (1858) berichtet A. W. Hofmann (*3*) der Pariser Academie über das rothe Produkt, welches er durch Einwirkung von Anilin auf Kohlenstofftetrachlorid erhalten hatte. Hofmann sowohl, als Nathanson hatten, wenn sie mit reinem Anilin gearbeitet haben, bereits das Pararosanilin in Händen.

Die darauf folgenden 10 Jahre sind fast ausschliesslich der technischen und wissenschaftlichen Ausarbeitung des Rosanilins und seiner Derivate gewidmet.

Am 8. April 1859 wurde von Renard (frères) und Franc (*4*) in Lyon das erste Patent auf ein von Verguin erfundenes Verfahren zur Darstellung eines rothen Farbstoffs durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Anilin genommen.

Bald darauf erschienen in England und Frankreich eine Menge von Patenten, in welchen statt des Zinnchlorids andere Oxydationsmittel vorgeschlagen wurden. Es ist nicht ersichtlich, ob bei allen diesen Verfahren Rosanilin oder andre Farbstoffe (Mauveïn) gebildet wurden. Von Renard frères wurde zuerst der Name „Fuchsin" für das damals noch sehr unreine Handelsprodukt eingeführt.

Von Bedeutung ist von den vielen Oxydationsmitteln nur das von Gerber Keller vorgeschlagene salpetersaure Quecksilber (October 1859) (*5*).

Im folgenden Jahre (1859) wurde in England gleichzeitig von H. Medlock und von Nicholson die Arsensäure als Oxydationsmittel eingeführt (*6*).

Einige Monate später wurde dieses Verfahren von Girard und de Laire in Frankreich patentirt (*7*).

In einem im Jahre 1861 von Laurent und Castelhaz (*8*) genommenen Patent (Einwirkung von Nitrobenzol auf Eisen und Salzsäure) kann man die ersten Anfänge des Nitrobenzolverfahrens erblicken. Im Jahre 1861 (*9*) entdeckten Kolbe und Schmidt die Synthese der Rosolsäure.

In dasselbe Jahr fällt die erste Beobachtung des Anilinblaus durch Girard und de Laire und in das Jahr 1862 die weitere Ausbildung dieses Processes durch Nicholson (*10*), Monnet und Dury (*11*), welche die Essigsäure, und Wanklyn (*12*), welcher die Benzoësäure im Blaubildungsprocess anwenden.

Im selben Jahre stellte A. W. Hofmann (*13*) die Zusammensetzung des Rosanilins und seine Bildung aus Anilin und Toluidin fest.

Die Entdeckung des Aldehydgrüns fällt ebenfalls in das Jahr 1862 (*14*).

Im Jahre 1863 entdeckte Hofmann die Aethyl- und Methylderivate des Rosanilins, und erkannte das Anilinblau als Triphenylrosanilin (*13*).

In dasselbe Jahr fällt die Darstellung des Anilinschwarz durch Lightfoot (*15*).

1864 bis 1866 kamen mit dem Amidoazobenzol (*16*) und dem bald darauf folgenden Phenylenbraun (*17*), die ersten Azofarbstoffe in den Handel.

1866 wiesen Caro und Wanklyn (*18*) den Zusammenhang zwischen Rosanilin und Rosolsäure nach. In demselben Jahre wurde von Keisser das erste Patent auf Jodgrün genommen (*19*).

1867 stellten Girard und de Laire das Diphenylaminblau dar (*20*).

In demselben Jahre wurde das bereits 1861 von Lauth beobachtete Methylviolett, von Poirrier und Chapat im Grossen dargestellt.

1869 stellten Hofmann und Girard (*21*) die Zusammensetzung des Jodgrüns fest. Rosenstiel wies die Existenz mehrerer Rosaniline (*22*) nach.

In dasselbe Jahr fällt die synthetische Darstellung des Alizarins durch Gräbe und Liebermann (*23*), welche als erste technisch durchgeführte Synthese eines in der Natur vorkommenden Farbstoffes von hervorragender Bedeutung ist.

1872 untersuchten Hofmann und Geyger (*24*) das einige Jahre früher in der Technik aufgetauchte Safranin, sowie das Indulin.

1873 veröffentlicht Hofmann seine Untersuchungen über Methylviolett und Methylgrün (*25*).

1874 gelangen die Phtaleïne Bayers (Eosin) zur technischen Verwendung.

1876 entdeckten E. u. O. Fischer das Pararosanilin und stellten den Zusammenhang desselben mit Triphenylmethan fest (*26*).

1877 stellte Caro (*27*) auf Grund der 1876 von Lauth (*28*) ent-

deckten Schwefelwasserstoffreaktion das Methylenblau dar. Fast in dieselbe Zeit fällt die Entdeckung des Malachitgrüns von E. u. O. Fischer (*29*), sowie von Doebner (*30*), und die von O. N. Witt und Roussin in die Technik eingeführte Synthese der Azofarbstoffe, welche für die Folge eine colossale Bedeutung erlangen sollten.

1880 wurde von Bayer (*31*) das erste Patent auf die künstliche Darstellung des Indigoblaus genommen.

1881 folgen die Indophenole (*32*) und Gallocyanine von Witt und Köchlin.

1883—84 führen H. Caro und A. Kern (*33*) die Synthese der Triphenylmethanfarbstoffe mit Chlorkohlenoxyd in die Technik ein. Es folgte das Auramin und das Viktoriablau durch dieselben.

Eine grosse Anzahl von rein wissenschaftlichen Untersuchungen hat einerseits die Constitution der schon bekannten Farbstoffe mehr oder weniger aufgeklärt, andererseits viel zur Auffindung neuer synthetischer Methoden beigetragen, von denen viele in der Farbentechnik Verwendung finden.

Die von der Farbentechnik gegenwärtig verarbeiteten Rohmaterialien sind das im Steinkohlentheer enthaltene Benzol und seine Homologen (Toluol, Xylol), das Naphtalin und das Anthracen. Der Steinkohlentheer der Gasfabriken wird zunächst in besonderen Fabriken, den Theerdestillationen, weiter verarbeitet. Die Theerdestillationen liefern obige Rohmaterialien meist in mehr oder weniger unreinem Zustande. Diese werden nun von einigen Farbenfabriken direkt weiter verarbeitet, meistens sind es aber wieder eigene Etablissements, welche aus dem Rohbenzol Anilin, Toluidin und Xylidin, aus dem Naphtalin Naphtylamin und Naphtol darstellen. Das Rohbenzol wird zunächst einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen und daraus die Bestandtheile: Benzol, Toluol und Xylol in möglichst reinem Zustande gewonnen. Die höher siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffe finden meist unter der Bezeichnung „*solvent naphta*“ als Lösungsmittel, namentlich für die Reinigung von Anthracen Verwendung. Benzol, Toluol und Xylol werden durch Nitriren und darauf folgende Reduktion in Anilin, Toluidine und Xylidine verwandelt.

Die Anilinfabriken liefern gegenwärtig diese Basen im Zustande vorzüglicher Reinheit. Namentlich verlangt man von dem zur Blaufabrikation verwendeten Anilin (Blauöl) eine vollständige chemische Reinheit.

Für die technische Darstellung des Rosanilins kommen unter der Bezeichnung „Rothöl" Gemische zur Verwendung, welche Anilin, Ortho- und Paratoluidin in wechselnden Mengen enthalten.

Eine chemische Classifikation der organischen Farbstoffe bietet in vieler Hinsicht grosse Schwierigkeiten. Die in den meisten Lehr- und Handbüchern befolgte Eintheilung derselben nach der Natur des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs muss als eine völlig künstliche betrachtet werden, da bei Durchführung derselben ganze chemisch gut charakterisirte Gruppen, wie z. B. die Azokörper auseinandergerissen, andererseits Farbstoffe von ganz verschiedener Constitution zusammengeführt werden.

Es soll nun im Nachfolgenden versucht werden die Farbstoffe nach ihrer chemischen Constitution, namentlich mit Bezug auf ihre farbgebende Gruppe zu classificiren. Allerdings wird diese Eintheilung durch die in vielen Fällen noch mangelhafte Kenntniss der Beziehungen zwischen Constitution und Farbstoffcharakter bedeutend erschwert.

Die am Schluss zusammengefasste Kategorie der „Farbstoffe unbekannter Constitution", ist immer noch eine sehr zahlreiche. Es sind in der Letzteren die meisten natürlichen Farbstoffe zusammengefasst, da der Umstand, dass einzelne in der Natur vorkommende Farbstoffe (wie Indigo und Alizarin) sich besser in das System einreihen lassen, als viele künstliche, die Aufstellung einer eigenen Klasse der natürlichen Farbstoffe kaum noch zulässt.

Damit soll hier durchaus nicht gesagt sein, dass die Constitution aller, hier in chemische Gruppen eingetheilten Farbstoffe völlig aufgeklärt ist; bei diesen lassen sich aber schon aus ihrer Bildung Beziehungen zu anderen Körpern bekannter Constitution herleiten, während wir bei den nicht auf synthetischem Wege dargestellten Farbstoffen darüber völlig im Unklaren sind.

Die organischen Farbstoffe sind nachstehend in folgende Gruppen eingetheilt:

I. Nitrokörper.
II. Azokörper.
III. Oxychinone und Chinonoxime.
IV. Ketonimide und Hydrazide.
V. Triphenylmethanfarbstoffe.
VI. Chinonimidfarbstoffe.
VII. Azinfarbstoffe.

VIII. Anilinschwarz.
IX. Induline und Nigrosine.
X. Chinolin und Acridinfarbstoffe.
XI. Indigofarbstoffe.
XII. Euxanthinsäure und Galloflavin.
XIII. Canarin.
XIV. Murexid.
XV. Farbstoffe unbekannter Constitution.

I. Nitrokörper.

Sämmtliche Nitroderivate der Amine und Phenole zeigen einen mehr oder weniger ausgesprochenen Farbstoffcharakter, welcher namentlich bei Letzteren stark zur Geltung kommt, weil die Nitrogruppe stets als säurebildendes Chromophor wirkt und den Basencharakter der Amidogruppe bedeutend abschwächt.

Durch Eintritt mehrerer Nitrogruppen vermag sogar ein Körper, welcher eine schwach basische Gruppe enthält (z. B. Diphenylamin), saure Eigenschaften anzunehmen.

Die sauren Nitrokörper sind besonders in Form ihrer Salze stark gefärbt. pNitrophenol ist z. B. farblos, seine Salze dagegen sind gelb gefärbt.

Andererseits verlieren basische Nitroderivate ihren Farbstoffcharakter, sobald sie sich mit Säuren zu Salzen vereinigen.

Nitrophenole werden farblos, sobald durch Eintritt eines Alkylrestes die sauren Eigenschaften des Hydroxyls aufgehoben sind. Nitranisol verhält sich z. B. wie ein nitrirter Kohlenwasserstoff.

Von den Nitrophenolen sind diejenigen am stärksten gefärbt, in denen Nitrogruppe und Hydroxyl in der Orthostellung steht.

Die nahen Beziehungen, in welchen die Nitrophenole zu den sogenannten Nitrosophenolen stehen, und die Thatsache, dass die letzteren Körper wohl richtiger als Chinonoxime aufgefasst werden müssen, macht eine analoge Constitution der Nitrophenole wahrscheinlich und lässt auf einen gewissen Zusammenhang zwischen Hydroxyl und Nitrogruppe schliessen.

Da die Zahl der gefärbten Nitrokörper eine ausserordentlich grosse ist, konnten hier nur diejenigen berücksichtigt werden, welche technische Verwendung gefunden haben. Dieselben sind sämmtlich Säurefarbstoffe.

Ihre Anwendung hat übrigens seit Einführung der Azofarbstoffe bedeutend abgenommen.

Trinitrophenol (Pikrinsäure). (*1, 2, 3.*)

$C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$.

Die Pikrinsäure entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol, sowie auf viele andre organische Körper (Indigo, Xantorhoeaharz, Aloë). Man stellt sie technisch durch Erhitzen von Phenolsulfosäure (*2*) mit concentrirter Salpetersäure dar.

Sie bildet im reinen Zustande hellgelbe Blätter, welche bei $122{,}5^0$ schmelzen, sich schwierig in Wasser, leichter in Alkohol lösen.

Mit Metallen bildet sie schön krystallisirbare Salze von denen sich Kaliumsalz $C_6 H_2 (NO_2)_3 OK$ durch Schwerlöslichkeit auszeichnet.

Die Pikrinsäure erzeugt im sauren Bade auf Wolle und Seide ein schönes grünstichiges Gelb und findet trotz der Unechtheit der damit erzeugten Färbungen eine starke Verwendung namentlich in der Seidenfärberei.

Hauptsächlich dient sie zum Nüanciren grüner und rother Farbstoffe.

Binitrokresol.

$$C_6 H_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{(NO_2)_2} OH.$$

Unter dem Namen Victoriaorange oder Safransurrogat wurde das Natronsalz eines Binitrokresols als orangegelber Farbstoff in den Handel gebracht (*5*). Vermuthlich wurde dasselbe durch Behandlung des rohen Kresols mit Salpetersäure, theilweise wohl auch durch Behandlung der rohen Toluidine mit salpetriger Säure und Kochen der entstehenden Diozoverbindung mit Salpetersäure, dargestellt. Es wurde darin einerseits das Dinitroparakresol ($CH_3 : OH : NO_2 : NO_2 =$ 1. 4. 3. 5.) vom Schmelzpunkt 83,5, andrerseits das Dinitroorthokresol (1. 2. 3. 5.) (*4*) Schmelzpunkt 85,8, nachgewiesen.

Gegenwärtig kommt dasselbe nur noch selten zur Verwendung.

Binitronaphtol (Martiusgelb).

$$C_{10} H_5 (NO_2)_2 \overset{\alpha}{OH}.$$

Das Dinitro-αNaphtol wurde früher durch Kochen des αDiazonaphtalins (*6*) mit verdünnter Salpetersäure dargestellt. Gegenwärtig gewinnt man es ausschliesslich durch Behandeln der αNaphtolsulfosäure (*7*) (Mono- oder Disulfosäure) mit Salpetersäure.

Das reine Binitronaphtol bildet in Wasser fast unlösliche, in Alkohol, Aether und Benzol schwerlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 138°. Seine Salze sind in Wasser verhältnissmässig leicht löslich.

In den Handel kommt meistens das Natron-, seltener das Kalksalz. Im sauren Bade erzeugt es auf Wolle und Seide ein schönes Goldgelb.

Das Dinitronaphtol besitzt nicht den den meisten Nitrokörpern eigenen bitteren Geschmack, und wird aus diesem Grunde häufig zum Färben von Nahrungsmitteln (Nudeln und Maccaroni) benutzt.

Binitronaphtolsulfosäure (Naphtolgelb S).

$$C_{10}H_4(NO_2)_2\overset{\alpha}{O}H\,HSO_3.$$

Während beim Behandeln der Mono- oder Disulfosäure des αNaphtols mit Salpetersäure die Sulfogruppen vollständig durch Nitrogruppen ersetzt werden, ist dieses bei der Nitrirung der αNaphtoltrisulfosäure nur theilweise der Fall. Hier werden ebenfalls zwei Sulforeste verdrängt, während der dritte bestehen bleibt (*8*). Das gebildete Produkt ist die Monosulfosäure des Dinitronaphtols. Diese Sulfosäure (*9*) bildet im reinen Zustande lange gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

In den Handel kommt das Kaliumsalz, welches sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnet.

Auf Wolle und Seide erzeugt es im sauren Bade dieselbe Nüance wie das Martiusgelb, es unterscheidet sich von diesem jedoch dadurch, dass Säuren in der Lösung seiner Salze keinen Niederschlag bewirken, während das Dinitronaphtol dadurch sofort gefällt wird. Die damit erhaltenen Färbungen zeichnen sich vor den mit Letzterem erhaltenen durch grössere Beständigkeit aus.

Tetranitronaphtol (*10*).

$$C_{10}H_3(NO_2)_4\overset{\alpha}{O}H.$$

Das Tetranitro-α-Naphtol entsteht durch Behandlung von Tetranitrobromnaphtalin mit Alkalilauge und bildet gelbe, bei 180° schmelzende Nadeln. Es erzeugt auf Wolle und Seide ein sehr schönes Gelb. Wegen seiner geringen Lichtbeständigkeit hat es jedoch nur

versuchsweise (unter dem Namen Sonnengold) als Farbstoff Verwendung gefunden.

Tetranitrodiphenol.

$$\begin{matrix}(NO_2)_2 \\ OH\end{matrix} > C_6H_2 - C_6H_2 < \begin{matrix}(NO_2)_2 \\ OH\end{matrix}.$$

Dieser Körper entsteht, wenn das aus Benzidin mit salpetriger Säure dargestellte Tetrazodiphenyl mit Salpetersäure gekocht wird. In Form seines Ammoniaksalzes kam derselbe unter der Bezeichnung „Palatine-Orange“ in den Handel und soll namentlich in der Papierfärberei Verwendung gefunden haben.

Hexanitrodiphenylamin (Aurantia) (*11*).

$$(NO_2)_3 C_6H_2 NH - C_6H_2 (NO_2)_3.$$

Das Hexanitrodiphenylamin entsteht durch energische Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylamin. Es bildet gelbe, bei 238° schmelzende Prismen, und zeigt das Verhalten einer Säure, welche mit Alkalien beständige krystallisirbare Salze bildet.

Auf Wolle und Seide erzeugt es ein leidliches Orange, findet jedoch seit Entdeckung der Azofarben kaum noch Verwendung.

Salicylgelb (Nitrobromsalicylsäure) (*13*).

Die durch Behandeln der Monobromsalicylsäure mit Salpetersäure erhaltenen Nitroprodukte haben versuchsweise als Farbstoffe Verwendung gefunden. Ihre geringe Lichtbeständigkeit, sowie ihr hoher Preis, steht der Brauchbarkeit der Produkte, trotz ihrer schönen Färbung, entgegen.

Die Mononitrobromsalicylsäure erzeugt auf Wolle und Seide im sauren Bade ein sehr reines und schönes Gelb, während das Dinitroderivat mit orangegelber Nüance anfärbt.

Isopurpursäure.

$$C_8H_5N_5O_6.$$

Die Isopurpursäure oder Pikrocyaminsäure entsteht in Form ihres Kaliumsalzes bei der Behandlung von Pikrinsäure mit Cyankaliumlösung.

Das Ammoniaksalz, welches aus diesem durch doppelte Um-

setzung mit Salmiak erhalten wird, ist eine Zeit lang als Farbmaterial unter dem Namen Grénat soluble in den Handel gekommen, findet jedoch gegenwärtig keine Verwendung mehr.

Die Isopurpursäure erzeugt auf Seide und Wolle rothbraune Töne.

Auch die durch partielle Reduktion ans der Pikrinsäure dargestellte Pikraminsäure: $C_6 H_2 (NO_2)_2 NH_2 OH$ hat als Farbstoff Verwendung gefunden.

II. Azofarbstoffe.

Die Azofarbstoffe bilden eine scharf gesonderte Gruppe von Körpern, welche als Chromophor sämmtliche die Azogruppe $- N = N -$ enthalten.

Diese zweiwerthige Gruppe ist zum Unterschied von der ähnlich constituirten Diazogruppe stets mit zwei Benzolkernen (oder andern aromatischen Kohlenwasserstoffen) gebunden, und bewirkt so die Bindung derselben.

Durch Eintreten der Azogruppe in Kohlenwasserstoffe oder diesen sich analog verhaltende Körper (z. B. Anisol, Phenetol) entstehen zunächst gefärbte Körper ohne eigentlichen Farbstoffcharakter. Erst durch Eintritt von Gruppen, welche den Azokörpern saure oder basische Eigenschaften verleihen, wird die Verwandtschaft zur Faser vermittelt.

Azobenzol ist kein Farbstoff, obwohl stark gefärbt. Die Azobenzolsulfosäure dagegen besitzt, wenn auch nur schwache färbende Eigenschaften. Andrerseits wird aber durch Einführung auxochromer Gruppen wie der Hydroxyl- und Amidogruppe die Färbekraft bedeutend erhöht und die Nuance modificirt.

Auch hier liegt die Vermuthung nahe, dass zwischen den Auxochromen und der chromogenen Azogruppe eine gewisse Bindung stattfindet, welche unter Umständen wieder leicht gelöst wird.

Die Thatsache, dass das β Naphtol-Azobenzol nicht mehr den Charakter der Phenole besitzt, veranlasste Liebermann (*1*) demselben die Formel:

$$C_6H_5 - \overset{H}{N} - \begin{array}{c} N \\ | \\ O \end{array} \!\!>\! C_{10}H_6$$

zu ertheilen. In analoger Weise nimmt Zinke für den aus Diazobenzol und β Naphtylamin entstehenden Körper die Formel (*2*):

$$C_6H_5 - NH - \begin{array}{c} N \\ | \\ N \\ H \end{array} \!\!>\! C_{10}H_6 \quad \text{oder} \quad C_6H_5 - N \!<\! \begin{array}{c} NH \\ \\ NH \end{array} \!\!>\! C_{10}H_6$$

an.

Es ist nicht zu leugnen, dass viele Reaktionen der Oxy- und Amidoazokörper, namentlich der entsprechenden Orthoverbindungen sich besser nach dieser Auffassung erklären lassen, andererseits fungiren die Amidoazokörper aber auch als wahre Amidoverbindungen.

Obige Formeln zeigen eine gewisse Analogie mit den Chinonen, welche besonders deutlich hervortritt wenn man sich der nachstehenden Schreibweisen bedient:

$$C_6H_5 - NH - N = C_{10}H_6 = O \text{ und } C_6H_5 - NH - N = C_{10}H_6 = NH.$$

Eine wichtige Stütze erhält diese Auffassung durch die Thatsache, dass durch Einwirkung der aromatischen Hydrazine auf Chinone Körper entstehen, welche mit den aus Phenolen und Diazokörpern erhaltenen Oxyazoverbindungen identisch sind.

Durch Einwirkung von α Naphtochinon auf Phenylhydrazin entsteht z. B. dasselbe Produkt, welches durch Combination von α Naphtol mit Diazobenzol erhalten wird (*3*).

Erstere Bildung macht die Formel

$$C_6H_5NH - N = C_{10}H_6 = O$$

ebenso wahrscheinlich, wie Letztere die Formel:

$$C_6H_5 - N = N - C_{10}H_6 - OH.$$

Ueberhaupt zeigen die aus Hydrazinen und Ketonen oder Chinonen erhaltenen sogenannten Hydrazide soviel Verwandtschaft mit den Azokörpern, dass man versucht wäre, sie mit diesen in eine Kategorie zu stellen.

Die Eigenschaft der Azofarbstoffe mit Natriumbisulfit Verbindungen einzugehen, erinnert ebenfalls an die Chinone und Ketone (*4*).

Wir möchten hier einen Unterschied in der Constitution der Ortho- und Paraderivate nicht annehmen, denn bei beiden finden wir dieselben Reaktionen wieder, obwohl sie die Einen mit grösserer Leichtigkeit geben als die Andern.

Wie schon oben bemerkt, verhalten sich die Azofarbstoffe in einzelnen Reaktionen wieder als wahre Hydroxyl- oder Amidoderivate. So lassen sich sämmtliche Amidoazoverbindungen in Diazokörper überführen.

Möglicher Weise existiren hier zwei leicht in einander übergehende Formen.

Im nachfolgenden Text haben wir uns stets der älteren Formelschreibweise bedient, da diese die allgemein übliche ist, und wie

schon bemerkt, gegen die oben angeführten Formeln ebensoviele Bedenken vorliegen als gegen jene.

Den einfachsten Azokörpern kommt, wie den einfachst constituirten Farbstoffen überhaupt, die gelbe Farbe zu. Einerseits durch Vermehrung der auxochromen Gruppen, andererseits durch Anhäufung von Kohlenstoff im Molekül, nimmt die Nüance an Tiefe zu. In vielen Fällen geht dieselbe dabei durch Roth in Violett, in anderen Fällen in Braun über. Blaue Azofarbstoffe sind bis jetzt nur durch Anhäufung mehrerer Azogruppen im Molekül (Dis- oder Tetrazofarbstoffe) erhalten worden. Die grüne Farbe ist bis jetzt an Azokörpern als solchen nicht beobachtet worden, obwohl mehrere derselben mit Säuren grüne Verbindungen geben.

Bei Farbstoffen, welche ausser der Benzolgruppe keinen höheren Kohlenwasserstoff enthalten, ist meist nur die gelbe, orangegelbe oder braune Farbe vertreten. Erst durch Einführung des Naphtalinrestes entstehen rothe, durch mehrmalige Einführung desselben violette und blaue Farbstoffe.

Die Einführung an sich ganz indifferenter Gruppen (wie z. B. des Methoxoxyls $-OCH_3$) kann ebenfalls eine auffallende Veränderung der Färbung veranlassen.

Ebenso spielt die relative Stellung der Chromophoren-Gruppen eine bedeutende Rolle. Der Körper:

$$\begin{matrix}(HSO_3)_2 \\ \overset{3}{HO}\end{matrix}\!\!>\!C_{10}H_4-N_2-C_6H_4-N_2-C_{10}H_4\!<\!\!\begin{matrix}(SO_3H)_2 \\ \overset{3}{OH}\end{matrix}$$

ist z. B. blau gefärbt, wenn die beiden Azogruppen im bindenden Benzolrest die Parastellen, roth dagegen, wenn diese die Metastellen besetzen.

Die Regel, dass die Nüance mit der Vergrösserung des Moleküls an Tiefe zunimmt, ist keine ganz allgemein gültige. Der vorerwähnte Farbstoff wird z. B. röther, wenn das bindende Benzol durch einen höheren Kohlenwasserstoff ersetzt wird.

Fast sämmtliche Azofarbstoffe geben beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure charakteristische Farbenreaktionen. Sehr wahrscheinlich macht sich hier der basische Charakter der Azogruppe der concentrirten Säure gegenüber geltend. Charakteristisch ist, dass die meisten substituirten Azokörper sich mit derselben Farbe in Schwefelsäure lösen, welche dabei der ihnen zu Grunde liegende Azokohlenwasserstoff zeigt. Azobenzol wird von Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe aufgenommen, ebenso seine Oxy- und Amido-

perivate, obwohl Letztere durch verdünnte Säuren roth gefärbt werden. αAzonaphtalin färbt sich durch concentrirte Schwefelsäure blau, ebenso seine Oxy- und Amidoderivate. In gemischten Azokörpern bewirkt eine vorhandene Sulfogruppe, je nach ihrer Stellung, interessante Veränderungen. Das βNaphtol-Azobenzol

$$C_6H_5 - N_2 - C_{10}H_6\overset{3}{O}H$$

löst sich z. B. mit rothvioletter Farbe in Schwefelsäure, und vermuthlich ist diese Färbung dem ihm zu Grunde liegenden Azokörper $C_6H_5 - N_2 - C_{10}H_7$ eigen. Dieselbe wird auch nicht verändert, wenn ein Sulforest in das Benzol eintritt. Steht der Sulforest dagegen im Naphtol, so löst sich der Körper mit gelber Farbe, also mit der Farbe des Azobenzols in Schwefelsäure.

Diese Erscheinung lässt sich wohl nur so erklären, dass die Schwefelsäure ihren salzbildenden Einfluss zunächst auf ein Stickstoffatom der Azogruppe erstreckt, und dass in einem Falle hier das an Benzol, im anderen Falle das an Naphtalin gebundene Stickstoffatom in Angriff genommen wird.

Bei Gegenwart mehrerer Azogruppen im Molekül sind die Farbenveränderungen durch die Stellung der Sulfogruppe noch mannigfaltiger.

Die substituirten Azokörper entstehen ganz allgemein durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole und Amine. Bei Anwendung der Letzteren treten häufig Diazoamidoverbindungen als Zwischenprodukte auf.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Azogruppe zur Amido- oder Hydroxylgruppe stets in die Parastellung tritt, sobald eine solche frei ist. Ist dieselbe besetzt, so wird die Orthostelle in Angriff genommen. Condensationen in der Metastellung sind bisher nicht beobachtet worden.

Während einige Azoverbindungen durch vorsichtige Reduktion in die meist leicht oxydirbaren Hydrazokörper übergeführt werden, lassen sie sich sämmtlich durch energische Reduktion spalten. Dabei findet stets eine völlige Lösung der Stickstoffbindung statt und die Stickstoffatome der Azogruppe werden durch Wasserstoffaufnahme in Amidogruppen übergeführt. Azobenzol zerfällt z. B. in zwei Moleküle Anilin, Amidoazobenzol in 1 Molekül Anilin und 1 Molekül Paraphenylendiamin.

$$C_6H_5N = N - C_6H_4NH_2 + 4H = C_6H_5NH_2 + H_2N - C_6H_4 - NH_2.$$

Diese Spaltung bildet in vielen Fällen ein Mittel zur Erkennung von Azokörpern und zur Feststellung ihrer Constitution.

Die zur technischen Verwendung kommenden Azofarbstoffe sind bei Weitem zum grössten Theil Sulfosäuren, während die Zahl der basischen Azofarbstoffe eine beschränkte ist.

Die schwach basischen Amidoazokörper fixiren sich nur schwierig auf der Faser, sie werden jedoch zu brauchbaren basischen Farbstoffen, wenn eine zweite Amidogruppe und zwar in denselben Kern eintritt, welcher die auxochrome Gruppe enthält. Vermuthlich fungirt diese Gruppe nicht als Auxochrom d. h. sie steht ausser Beziehungen zur Azogruppe und vermittelt nur die Verwandtschaft zur Faser. Werden dagegen beide Amidogruppen auf beide Kerne vertheilt, so besitzt der entstehende Körper den Charakter der einfachen Amidoazokörper.

Das Chrysoidin $C_6H_5 - N_2 - C_6H_3(NH_2)_2$ ist z. B. ein starker basischer Farbstoff, während dem isomeren p Azoanilin $NH_2 C_6H_4 - N_2 - C_6H_4 NH_2$ diese Eigenschaft abgeht.

Vermuthlich stehen hier beide Amidogruppen in Beziehung zur Azogruppe, während beim Chrysoidin dieses nur bei einer Gruppe der Fall ist.

Die Amidogruppen, welche die Rolle der Auxochrome spielen, vermuthlich also mit der Azogruppe in Verbindung stehen, veranlassen bei der Salzbildung mit Säuren eine auffallende Veränderung der Farbe, während den blossen basischen Amidogruppen diese Wirkung nicht zukommt.

Das Chrysoidin bildet z. B. mit einem Säuremolekül beständige Salze, deren Färbung von derjenigen der Base nur wenig verschieden ist. Durch Einwirkung eines Säureüberschusses entsteht ein rothgefärbtes zweisäuriges Salz, welches durch Wasser wieder das zweite Säuremolekül verliert. Das Amidoazobenzol dagegen bildet direkt rothgefärbte, durch Wasser zersetzliche Salze.

Das p Azoanilin, welches aller Wahrscheinlichkeit nach zwei auxochrome Amidogruppen enthält, zeigt verschiedene Färbungen, je nachdem die eine davon oder beide abgesättigt werden. Durch Säuren wird es zunächst grün, bei Gegenwart eines Ueberschusses roth gefärbt.

Gewisse Thatsachen lassen es überhaupt zweifelhaft erscheinen, ob die auxochromen Amidogruppen bei der Salzbildung den Säurerest binden, möglicherweise sind es auch die Stickstoffatome der

Azogruppe, welchen diese Rolle zukommt. Das Amidoazobenzol, eine an sich schwache Base, behält seine basischen Eigenschaften bei, wenn es acetylirt wird, und bildet nach wie vor rothgefärbte Salze, während die viel stärker basischen einfachen Amine, wie z. B. das Anilin, in fast völlig indifferente Acetylverbindungen übergehen. Jedenfalls spricht diese Thatsache deutlich für einen nahen Zusammenhang zwischen Amido- und Azogruppe.

Ein interessantes Verhalten zeigen die Sulfosäuren der Amidoazoverbindungen. Dieselben scheinen im freien Zustande nicht zu existiren, wenigstens lässt ihre Färbung die Annahme zu, dass zwischen der Sulfogruppe und der basischen Gruppe stets eine Salzbildung stattfindet.

Während das freie Amidoazobenzol z. B. eine gelbe Farbe besitzt, zeigen die Sulfosäuren desselben die rothe Färbung der Amidoazobenzolsalze. Sättigt man dagegen die Sulfogruppe durch ein Alkali ab, so kommt dem entstehenden Salz die Färbung des freien Amidoazobenzols zu.

Diese Amidosulfosäuren verhalten sich wie Säurefarbstoffe, färben die Faser jedoch stets mit der Farbe ihrer Alkalisalze oder mit derjenigen der freien Amidoazobase an.

Letztere Thatsache lässt den Schluss zu, dass die Sulfogruppe hier die Vereinigung mit der Faser vermittelt, und dass der saure Charakter derselben durch Letztere abgesättigt wird.

Noch auffallender als beim Amidoazobenzol zeigt sich dieses Verhalten bei der Sulfosäure des Phenylamidoazobenzols (Tropäolin 00), bei welchem Körper ein Uebergang von Orange nach Violett zu constatiren ist.

Die bereits seit langer Zeit bekannten Azokörper haben als Farbstoffe erst im letzten Jahrzehnt eine hohe Bedeutung erlangt, und namentlich sind es die scharlachrothen Nüancen, welche in letzter Zeit die Cochenille fast vom Markt verdrängt haben. Der erste im grösseren Maasse zur Verwendung gekommene Azofarbstoff war das schon im Jahre 1867 von Caro und Griess entdeckte Triamidoazobenzol (Phenylenbraun).

Nach Entdeckung des Phenylenbrauns war fast zehn Jahre lang kein erheblicher Fortschritt auf dem Gebiete der Azofarbstoffe zu verzeichnen. Erst mit dem 1876 von Witt entdeckten Chrysoïdin sehen wir die synthetische Darstellung der Azokörper praktisch verwirklicht.

Dem Chrysoïdin folgen nun schnell die fast gleichzeitig von Witt und Roussin dargestellten, ungleich wichtigeren, sauren Azofarbstoffe, welche namentlich durch Einführung der Naphtole eine hohe Bedeutung erlangt haben.

Die technische Darstellung der Azofarbstoffe ist im Allgemeinen sehr einfach. Wo es sich darum handelt, Diazokörper mit Phenolen zu combiniren, stellt man erstere zunächst dar, indem man das betreffende Amin oder dessen Sulfosäure in Wasser löst oder möglichst fein suspendirt, und dieser Flüssigkeit die berechnete Menge Salzsäure und Natriumnitrit hinzufügt.

Nach vollzogener Diazotirung lässt man die Flüssigkeit in die alkalische Lösung des entsprechenden Phenols, oder dessen Sulfosäuren, einlaufen und sorgt dafür, dass die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt.

Nach einiger Zeit wird der Farbstoff ausgesalzen und meistens durch Filterpressen abfiltrirt. Complicirter ist meistens die Combination der Diazokörper mit Aminen. Einige derselben, wie z. B. das Metaphenylendiamin, vereinigen sich direkt in neutraler wässriger Lösung mit ersteren, andere, wie das Diphenylamin, müssen in Weingeist gelöst und allmählich der möglichst concentrirt gehaltenen Lösung des Diazokörpers hinzugefügt werden. Für die Darstellung des Amidoazobenzols, sowie überhaupt aller Verbindungen, deren Bildung der eines Diazoamidokörpers vorangeht, muss ein grosser Ueberschuss des Amins angewandt werden, welcher die entstehende Diazoamidoverbindung in Lösung hält.

Sulfosäuren werden in den meisten Fällen durch Paarung von Diazosulfosäuren mit Phenolen oder Diazobasen mit Phenolsulfosäuren, in selteneren Fällen auch durch Behandlung der fertigen Azokörper mit rauchender Schwefelsäure dargestellt.

Die Hauptanwendung der Azofarbstoffe erstreckt sich auf die Wollenfärberei.

Alle sauren Azofarben fixiren sich im sauren Bade direkt auf der thierischen Faser.

Auf Baumwolle lassen sie sich, da sie mit wenigen Ausnahmen keine eigentlichen Farblacke bilden, nur sehr unvollständig befestigen. Ausgenommen sind hiervon einige Tetrazokörper, welche in Form der Alkalisalze ihrer Sulfosäuren die Baumwolle direkt anfärben.

Basische Azofarbstoffe (Chrysoïdin, Phenylenbraun) färben wie alle Farbbasen die mit Tannin gebeizte Pflanzenfaser und finden hauptsächlich in der Baumwollfärberei Verwendung.

Eine einheitliche Nomenklatur für die sämmtlichen Azoverbindungen wäre an sich erwünscht, die strenge Durchführung eines festen Princips führt aber hier, mehr als in Körperklassen, zur Bildung übermässig langer, häufig zungenzerbrechender Namen, ohne dass Zweideutigkeiten mit Bezug auf Stellung etc. ausgeschlossen werden können.

Es wurde aus diesem Grunde auf eine solche Nomenklatur hier verzichtet, und die Körper sind im allgemeinen mit dem Namen belegt worden, welchen der Entdecker ihnen gegeben hat.

I. Amidoazoverbindungen.

Amidoazobenzol *(5, 6)*

$$C_6H_5 - N = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{N}H_2.$$

Das Amidoazobenzol entsteht durch Umlagerung des Diazoamidobenzols, wenn dieses, am besten in Anilin gelöst, mit salzsaurem Anilin in Berührung kommt. Es ist demnach überall das schliessliche Reaktionsprodukt, wo ein Salz des Diazobenzols bei mässiger Temperatur mit einem Anilinüberschuss in Berührung kommt.

Auf diesem Princip beruht seine Darstellung im Grossen:

Man versetzt Anilin mit soviel Salzsäure und Natriumnitrit, dass nur etwa ein Drittel desselben in Diazoamidobenzol übergeführt wird, und dieses im überschüssigen Anilin gelöst bleibt. Die Salzsäuremenge muss ferner so bemessen sein, dass nach Zersetzung des Nitrits noch etwas salzsaures Anilin in der Mischung vorhanden ist. Die Umlagerung des Diazoamidobenzols wird durch gelindes Erwärmen befördert. Sobald diese vollzogen ist, sättigt man das überschüssige Anilin mit verdünnter Salzsäure ab, und trennt es durch Filtration von dem schwerlöslichen salzsauren Amidoazobenzol.

Das freie Amidoazobenzol bildet gelbe, bei 127,5^0 schmelzende Nadeln, welche sich theilweise unzersetzt sublimiren lassen.

Mit Säuren bildet es rothgefärbte sehr unbeständige Salze, welche schön krystallisirt sind und einen bläulichen Flächenschimmer zeigen. Durch Wasser werden dieselben zersetzt, in verdünnten Säuren lösen sie sich schwierig mit rother Farbe.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Amidoazobenzol mit gelbbrauner Farbe.

Durch Reduktionsmittel wird es mit Leichtigkeit in Anilin und

Paraphenylendiamin gespalten. Bei vorsichtiger Behandlung mit Zinkstaub in alkalischer Lösung geht es in das farblose, an der Luft schnell wieder oxydirbare Amidohydrazobenzol über.

Obwohl das Amidoazobenzol selbst als Farbstoff unbrauchbar ist, bildet es ein wichtiges Ausgangsmaterial für die technische Darstellung verschiedener Farbstoffe.

Ein isomeres Amidoazobenzol, welches Amidogruppe und Azogruppe in Orthostellung enthält, ist unlängst von Janowsky dargestellt worden (*7*).

Amidoazobenzolmonosulfosäure (*8*, *9*)

$$\overset{1}{HSO_3}\,C_6\,H_5 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6\,H_4\,\overset{4}{NH_2}.$$

Diese Säure entsteht neben der Disulfosäure bei der Behandlung des Amidoazobenzols mit rauchender Schwefelsäure, sie bildet sich ferner in kleiner Menge bei der Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf salzsaures Anilin. Auch durch vorsichtige Reduktion der Nitroazobenzolsulfosäure kann sie erhalten werden.

Man erhält sie durch Zersetzung ihrer Salze mit Salzsäure in Form eines gallertartigen, fleischrothen Niederschlages, welcher sich nach einiger Zeit in feine Nadeln verwandelt. Ihre Salze sind in kaltem Wasser durchweg schwierig, in heissem leicht löslich. Das Natronsalz bildet goldgelbe Blättchen.

Amidoazobenzoldisulfosäure (*8*, *9*)

$$\overset{1}{HSO_3}\,.\,C_6\,H_4\,\overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6\,H_3\,\overset{4}{NH_2}\,SO_3\,H.$$

Bildet sich bei energischerer Behandlung des Amidoazobenzols mit rauchender Schwefelsäure. Violettschimmernde, dem Chromchlorid ähnliche Nadeln, welche beim Trocknen verwittern. Die Säure ist in Wasser leicht löslich, wird daraus jedoch durch Mineralsäuren abgeschieden. Ihre Salze sind gelb gefärbt, äusserst leicht löslich und schwer krystallisirbar.

Sie enthält die Sulfogruppen in verschiedenen Benzolkernen, und wird durch Reduktionsmittel in Sulfanilsäure und p Phenylendiaminsulfosäure gespalten.

Beide Sulfosäuren des Amidoazobenzols, namentlich die Disulfosäure, sind werthvolle gelbe Farbstoffe. Das Natronsalz der Letzteren kommt unter dem Namen Säuregelb oder Echtgelb in den Handel.

Sie dienen ferner zur Herstellung von Tetrazofarbstoffen, z. B. des Biebricher Scharlachs und des Croceïns.

Acetylamidoazobenzol (*71*) $C_6H_5N_2 - C_6H_4NHC_2H_3O$ bildet bei 141° schmelzende gelbe Blättchen. Löst sich unverändert mit rother Farbe in Salzsäure und wird erst beim Kochen verseift.

Dimethylamidoazobenzol (*10*)

$$C_6H_5 - N = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{N}(CH_3)_2.$$

Dimethylamidoazobenzolsulfosäure (*11*)

$$H\overset{1}{S}O_3 - C_6H_4 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4 - \overset{4}{N}(CH_3)_2.$$

Das Dimethylamidoazobenzol entsteht durch Einwirkung von Dimethylanilin auf salzsaures Diazobenzol, während bei Anwendung der Diazobenzolsulfosäure statt des Letzteren, die obige Monosulfosäure erhalten wird.

Die Base bildet goldgelbe, bei 115° schmelzende Blättchen, das Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}N_3HCl$, violette, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Der Basencharakter des Amidoazobenzols scheint durch Einführung von Alkoholresten in die Amidogruppe verstärkt zu werden, denn die Salze des Dimethylamidoazobenzols sind weit beständiger als die des Amidoazobenzols. Eine verdünnte Lösung der Base wird schon durch geringe Säuremengen roth gefärbt. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung des Körpers als Indikator bei der alkalimetrischen Titration. Essigsäure sowie Amidosulfosäuren sind ohne Wirkung auf den Körper.

Die Monosulfosäure bildet violettschimmernde, schwer lösliche Nadeln. Ihre Salze sind goldgelb, meist gut krystallisirbar. Chlorcalcium fällt aus der wässrigen Lösung der Alkalisalze das unlösliche Kalksalz in Form eines schillernden Niederschlags.

Das Natronsalz der Sulfosäure hat als Farbstoff unter den Bezeichnungen Tropäolin D, Orange III und Helianthin Verwendung gefunden. Auf Wolle und Seide erzeugt der Farbstoff ein hübsches Orange, doch steht die grosse Säureempfindlichkeit desselben seiner Brauchbarkeit entgegen.

Phenylamidoazobenzol (*12*)

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4NHC_6H_5.$$

Entsteht durch Einwirkung von Diphenylamin auf Diazobenzolchlorid. Es krystallisirt in goldgelben, in Alkohol, Aether, Benzol

* Methyl orange

und Ligroïn löslichen, in Wasser unlöslichen Prismen oder Blättchen vom Schmelzpunkt 82°. Säuren färben die alkoholische Lösung violett und fällen die Salze in Form grauer Krystalle. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser durch Blau in Violett übergeht.

Durch Behandeln mit Amylnitrit geht es in ein bei 119,5° schmelzendes Nitrosamin über.

Durch Reduktionsmittel wird es in Anilin und p Amidodiphenylamin gespalten.

Phenylamidoazobenzolsulfosäure (*12*).

$$H\,S\,\overset{1}{O}_3 - C_6\,H_4\,\overset{4}{N} = N - C_6\,H_4\,NH\,C_6\,H_5.$$

Tropäolin 00. Orange IV.

Entsteht durch Einwirkung von p Diazobenzolsulfosäure auf eine saure alkoholische Diphenylaminlösung. Die Säure bildet graphitartige, in Wasser schwierig, mit rothvioletter Farbe lösliche Nadeln. Ihre Salze sind gut krystallisirt, goldgelb, und mit Ausnahme der ganz unlöslichen Calcium- und Baryumsalze in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit violetter Farbe. Das Natriumsalz findet unter obigen Bezeichnungen als Farbstoff starke Verwendung. Es erzeugt auf Wolle und Seide ein schönes Orange.

Die aus der Metaamidobenzolsulfosäure dargestellte isomere Verbindung findet unter dem Namen Metanilgelb Verwendung und zeichnet sich durch eine gelblichere Nüance aus.

Auch aus verschiedenen Diazotoluolsulfosäuren sind mit Diphenylamin gelbe Farbstoffe dargestellt worden.

Fast alle Phenylamidoazoverbindungen lassen sich durch vorsichtige Behandlung ihrer Nitrosamine mit Salpetersäure in Nitrokörper überführen, welche die Nitrogruppe im Diphenylaminrest enthalten. Verschiedene so erhaltene Körper finden als Farbstoffe unter der Bezeichnung Azoflavin, Citronin, Jaune indienne, Verwendung. Sie zeichnen sich vor den nicht nitrirten Farbstoffen durch eine gelbere Nüance aus.

Auch höhere Sulfosäuren des Phenylamidoazobenzols sind versuchsweise als Farbstoffe angewandt worden.

Amidoazotoluolbenzol (*13*)

$$C_6H_4\overset{1}{CH_3} - \overset{4}{N} = \overset{1}{N}C_6H_4\overset{4}{NH_2}.$$

Aus pDiazotoluol und Anilin. Lange gelbbraune Nadeln. Schmelzpunkt 147°.

Amidoazotoluole (*13*)

A. $C_6H_4\overset{1}{CH_3} - \overset{2}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_5\overset{3}{CH_3}\overset{4}{NH_2}$

Aus Orthotoluidin in ähnlicher Weise wie Amidoazotoluol erhalten. Schmelzpunkt 100°.

B. $C_6H_4\overset{1}{CH_3} - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_3\overset{3}{CH_3}\overset{4}{NH_2}$ (*13*).

Aus pDiazotoluol und oToluidin. Schmelzpunkt 127—128°.

C. $C_6H_4\overset{1}{CH_3} - \overset{3}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_3\overset{2}{CH_3}\overset{4}{NH_4}$ (*13*).

Aus Metatoluidin. Schmelzpunkt 80°.

D. $C_6H_4\overset{1}{CH_3} - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_3\overset{2}{CH_3}\overset{4}{NH_2}$ (*13*).

Durch Umlagerung des pDiazoamidotoluols mit Metatoluidin. Schmelzpunkt 127°.

E. $C_6H_4\overset{1}{CH_3} - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_3\overset{4}{CH_3}\overset{2}{NH_2}$ (*14*).

Durch Umlagerung von pDiazoamidotoluidin mit pToluidin. Schmelzpunkt 118,5°.

Sämmtliche Amidoazotoluole werden durch rauchende Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt, von denen einige als gelbe Farbstoffe Verwendung finden.

Die zuerst beschriebenen vier Amidoazotoluole A, B, C und D, enthalten die Amidogruppe in der Parastellung zur Azogruppe, sie bilden bei der Reduktion pDiamidotoluol und werden sämmtlich durch Säuren roth gefärbt.

Das zuletzt beschriebene Amidoazotoluol: D enthält beide Gruppen in der Orthostellung, bildet bei der Reduktion oDiamidotoluol und wird durch Säuren grün gefärbt.

Amidoazoxylole.

Es sind sieben isomere Amidoazoxylole bekannt, in Betreff derer wir auf die Literatur verweisen (*15*, *16*). Im Allgemeinen zeigen

dieselben dem Amidoazobenzol und den Amidoazotoluolen verwandte Eigenschaften.

Diamidoazobenzole (*12*, *13*).

A. Chrysoidin (*17*, *18*).

$$C_6H_4 - N = \overset{4}{N} - C_6H_3 \begin{matrix} \overset{1}{NH_2} \\ {}_{3} \\ NH_2 \end{matrix}.$$

Das Chrysoidin entsteht beim Vermengen äquivalenter Lösungen von salzsaurem Diazobenzol und m Phenylendiamin. Die Base krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, bei 117,5° schmelzenden Nadeln, ist schwierig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich (*18*).

Bildet mit Säuren Salze (*18*), von denen die einsäurigen beständig und in Lösung gelb, die zweisäurigen roth und durch Wasser zersetzlich sind.

$C_{12}H_{13}N_4HCl$ bildet, je nach schnellerer oder langsamerer Ausscheidung, lange, rothe verfilzte Nadeln oder anthracitschwarze, treppenförmige Oktaeder mit grünem Flächenschimmer. Durch einen Salzsäureüberschuss entsteht das mit rother Farbe lösliche, durch Wasser zersetzliche Salz $C_{12}H_{13}N_4(HCl)_2$.

Durch Reduktion wird das Chrysoidin in Anilin und Triamidobenzol gespalten (*18*).

$C_{12}H_{11}N_4(C_2H_3O)_2$ entsteht beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid. Gelbe Prismen. Schmelzpunkt 250° (*18*).

Beim Erwärmen mit Jodmethyl entsteht ein Dimethylderivat.

Tetramethylchrysoidin wurde aus Tetramethylphenylendiamin und Diazobenzolchlorid dargestellt (*18*).

Aus Chrysoidin entsteht mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure, welche sich ebenfalls aus p Diazobenzolsulfosäure und m Phenylendiamin darstellen lässt.

Das von Witt entdeckte Chrysoidin ist einer der wenigen basischen Azofarbstoffe. Es färbt, wie alle basischen Farbstoffe, die mit Tannin gebeizte Baumwolle und findet in der Baumwollfärberei namentlich als Nüancirungsmittel Verwendung. Seine Nüance ist ein etwas orangestichiges Goldgelb.

Als erster auf dem Wege der glatten Synthese dargestellter Azofarbstoff ist es von historischem Interesse.

B. Symmetrische Diamidoazobenzole (*19*, *20*).

Paraazoanilin

$$\overset{1}{N}H_2 - C_6H_4 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{N}H_4.$$

Entsteht durch Verseifen seiner unten beschriebenen Acetylderivate mit Salzsäure (*20 19*).

Lange, flache, bei 140° schmelzende gelbe Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwieriger in Benzol.

Die einsäurigen Salze sind mit grüner, die zweisäurigen mit rother Farbe in Alkohol löslich.

Acetylderivat (*20*) $C_{12}H_{11}N_4C_2H_3O$. Bildet sich bei Behandlung von Diazoacetanilid mit Anilin und wenig Salzsäure. Schmelzpunkt 212°. Bildet mit rother Farbe lösliche Salze.

Diacetylderivat $C_{12}H_{10}N_4(C_2H_3O)_2$ (p Azo-Acetanilid). Entsteht durch Reduktion von Nitracetanilid mit Zinkstaub und alkoholischem Ammoniak (*19*). Gelbe, bei 282° schmelzende Nadeln.

Tetramethylderivat (21) $(CH_3)_2\overset{1}{N}C_6H_4\overset{4}{N} = \overset{1}{N}C_6H_4\overset{4}{N}(CH_3)_2$. (Azylin). Entsteht durch Einwirkung von Stickoxyd auf Dimethylanilin, sowie durch Einwirkung von pDiazodimethylanilin auf Dimethylanilin (*22*).

Die als Hydrazoverbindungen angesehenen Körper: das Diphenin von Gerhardt und Laurent (*23*), sowie das Hydrazoanilin von Haarhaus (*24*), dürften ebenfalls als Diamidoazoverbindungen aufzufassen sein, da sie einen entschiedenen Farbstoffcharakter zeigen, welcher den Hydrazoverbindungen abgeht.

Triamidoazobenzol

$$H_2\overset{1}{N} - C_6H_4 - \overset{4}{N} = N - C_6H_3 \begin{matrix} \diagup \overset{1}{N}H_2 \\ \diagdown \underset{}{\overset{3}{N}H_2} \end{matrix} \quad (25)$$

(Phenylenbraun, Vesuvin, Bismarckbraun).

Das Triamidoazobenzol bildet braungelbe, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichtlösliche warzige Krystalle. Schmelzp. 137°. Säuren färben die braungelbe Lösung rothbraun und bilden zweisäurige Salze.

Das Triamidoazobenzol bildet sich neben anderen Azokörpern bei Behandlung von Metaphenylendiamin mit salpetriger Säure. Sein Chlorhydrat bildet den Hauptbestandtheil des unter obigen Bezeichnungen in den Handel kommenden Farbstoffes. Es ist ausser dem

Chrysoidin der einzige zur Verwendung kommende basische Azofarbstoff, und in seinem Verhalten zur Faser diesem ähnlich. Es findet in der Baumwollfärberei sowie in der Lederfärberei Verwendung.

Diamidoazotoluole siehe (*26*, *27*).

Benzol-Amidoazonaphtalin (*28*, *29*).

$$C_6H_5N = N - C_{10}H_6\overset{\alpha}{N}H_2.$$

Durch Einwirkung von Diazobenzol auf α Naphtylamin.

Sulfosäuren: α, durch Einwirkung von p Diazobenzolsulfosäure auf α Naphtylamin, und β, auf β Naphtylamin (*23*. *24*).

Aus p Diazotoluol und α Naphtylamin ist die entsprechende Toluolverbindung dargestellt (*27*).

Ein Farbstoff, welcher sich durch Einwirkung von p Nitrodiazobenzol (aus Paranitranilin) auf Naphthionsäure (α Naphtylamin α Sulfosäure) bildet, findet unter dem Namen Orseillesalz oder Orseillin Verwendung (*72*). Derselbe färbt Wolle im sauren Bade bräunlich roth.

Amidoazonaphtalin (*30*).

$$\alpha: C_{10}H_7N = N - C_{10}H_6\overset{\alpha_1}{N}H_2.$$

Entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf überschüssiges α Naphtylamin und wird am leichtesten durch Vermischen einer Lösung von 2 Mol. salzsaurem Naphtylamin mit 1 Mol. Natriumnitrit erhalten. Die Base bildet rothbraune, bei 175° schmelzende Nadeln, welche einen grünen Metallreflex zeigen, sich schwierig in Alkohol, leichter in Xylol lösen.

Die Salze sind in Alkohol mit violetter Farbe löslich, und werden durch Wasser zersetzt. Die Amidogruppe steht zur Azogruppe in der α Parastellung.

Sulfosäuren des Körpers entstehen einerseits durch Behandlung desselben mit rauchender Schwefelsäure, andererseits durch Combination der Diazonaphtalinsulfosäure mit α Naphtylamin.

Eine durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Naphthionsäure entstehende Amidoazonaphtalindisulfosäure entspricht einem in seiner Constitution von Obigem verschiedenen Azokörper, da in dieser Säure die sonst von der Azogruppe in Anspruch genommene zweite α Stelle durch die Sulfogruppe besetzt ist.

Das auf obige Weise aus dem β Naphtylamin dargestellte βAmidoazonaphtalin schmilzt bei 156° und zeigt einen schwächeren Basencharakter.

Auch gemischte Amidoazonaphtaline sind dargestellt worden.

II. Oxyazoverbindungen.

Oxyazobenzol (*31*, *32*, *33*).

$$C_6H_5 - N = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{O}H$$

(Phenoldiazobenzol).

Durch Einwirkung von Diazobenzol auf Phenolnatrium (*32*), sowie bei Behandlung der Diazobenzolsalze mit kohlensaurem Baryt (*31*).

In Wasser wenig, in Alkohol sowie in Alkalilauge leicht lösliche, bei 151° schmelzende Nadeln (*31*).

Der Körper entsteht ferner durch Einwirkung von Nitrosophenol auf Anilin (*33*), sowie durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das isomere Azoxybenzol (*34*).

p Sulfosäure: $H\overset{1}{S}O_3 - C_6H_4\overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{O}H$.

Entsteht durch Behandeln des vorigen mit rauchender Schwefelsäure, sowie durch Einwirkung von p Diazobenzolsulfosäure auf Phenolnatrium.

Der Körper hat unter der Bezeichnung Tropäolin Y als Farbstoff Verwendung gefunden.

Die damit erzielte Nüance ist jedoch wenig lebhaft, stark ins Bräunliche ziehend.

Die isomere Metasulfosäure entsteht in gleicher Weise aus der m Diazobenzolsulfosäure und Phenolnatrium (*36*).

Dioxyazobenzol (*35*).

A. Unsymmetrisches: $C_6H_5N = N - C_6H_3 \begin{matrix} \overset{1}{O}H \\ \overset{3}{O}H \end{matrix}$.

Bildet sich durch Einwirkung von Diazobenzol auf Resorcin.

Rothe, in Alkalilauge, Alkohol und Aether lösliche Nadeln. Schmelzpunkt 161°.

p Sulfosäure: $HSO_3 - C_6H_4 - N = N - C_6H_3 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$

Tropäolin 0.

Entsteht durch Behandeln des vorigen mit Schwefelsäure (*37*) sowie durch Einwirkung von pDiazobenzolsulfosäure auf Resorcin (*36. 37*).

Die Säure bildet in auffallendem Lichte fast schwarze, grünschillernde, im durchfallenden rothe Nadeln. Starke Säure, welche aus Kochsalzlösung Salzsäure frei macht und dabei in das Natriumsalz übergeht.

Die Salze sind orangegelb und werden nur durch concentrirte Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure zerlegt.

Der Körper besitzt ein starkes Färbevermögen und erzeugt auf Wolle und Seide im sauren Bade ein schönes Goldgelb. Er hat als Farbstoff namentlich in der Seidenfärberei Verwendung gefunden.

Die Metasulfosäure entsteht aus mDiazobenzolsulfosäure und Resorcin (*36*).

B. Symmetrische Dioxyazobenzole (Azophenole) sind durch Schmelzen von Nitro- und Nitrosophenol mit Kali dargestellt worden (*38*).

a) Paraazophenol aus pNitro- oder Nitrosophenol. Schmelzpunkt 204°.

b) Orthoazophenol aus o Nitrophenol. Schmelzp. 171°.

Cumylazoresorcin $(CH_3)_3 C_6H_2N = NC_6H_3(OH)_2$. Aus Diazocumol und Resorcin (*39*). Schmelzp. 199°.

Oxyazobenzoltoluol (*33*). (Phenoazotoluol) $CH_3 C_6 H_4 N = NC_6H_4OH$. Aus Nitrosophenol und Paratoluidin. Schmelzp. 151°.

Amidooxyazobenzol (*40*):

$$H_2\overset{1}{N}C_6H_4 - \overset{3}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{O}H.$$

Schmelzp. 168°. Entsteht durch Verseifen des Acetylderivats:

$$C_2H_3OHN - C_6H_4N = N - C_6H_4OH.$$

Schmelzp. 208°, welches durch Einwirkung von Phenolnatrium auf die aus Monacetyl-Metaphenylendiamin dargestellte Diazoverbindung erhalten wird.

Auch durch Einwirkung der isomeren Kresole auf Diazokörper sind Oxyazoverbindungen erhalten worden (*39. 41. 42*).

α Azonaphtalin-Resorcin: (*46*) $C_{10}H_7N = N - C_6H_3(OH)_2$. Rothe, gegen 200° schmelzende Nadeln.

Naphtolazofarbstoffe.

Diese, zu den Oxyazokörpern gehörigen Verbindungen haben im Laufe des letzten Jahrzehntes durch ihre Farbenschönheit und

ihr starkes Färbevermögen eine so grosse Bedeutung für die Tinctorialindustrie erlangt, dass eine Zusammenstellung derselben in einem eigenen Abschnitt am Platz sein dürfte.

Die beiden isomeren Naphtole vereinigen sich wohl mit sämmtlichen Diazoverbindungen zu Azokörpern, und zwar gilt hier die Regel, dass beim α Naphtol:

α OH (α)
β β
β β
α α

die Azogruppe in die zweite α Stellung desselben Kerns, also wie bei den Benzolderivaten mit freier Parastelle, in die Parastellung tritt. Die einfachsten α Naphtolazokörper sind demnach dem folgenden Schema gemäss constituirt:

OH

N = N —

Das β Naphtol:

α α
β β OH
β β
α α

besitzt keine freie Parastelle, und hier tritt die Azogruppe zum Hydroxyl in Orthostellung, und zwar in die benachbarte α Stelle:

α α — N = N —
β OH β
β β
α α

Anders gestaltet es sich, wenn diese Stellen durch einen andern Rest, z. B. durch die Sulfogruppe besetzt sind. In diesem Falle tritt beim α Naphtol die Azogruppe in die benachbarte β Stelle, wie z. B. in der betreffenden α Naphtolsulfosäure:

α α OH
β N = N — β
β β
α HSO_3
α

Beim β Naphtol vermuthlich in die zweite β Stelle:

α
α SO_3H
β OH β
β N = N —
α α

doch ist Letzteres bis jetzt nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen worden.

Im Allgemeinen sind die Azokörper, bei welchen die Orthostellung zwischen Chromophor und Auxochrom vorliegt, weit brauchbarere Farbstoffe, als die Körper der Parareihe.

Letztere zeigen in viel höherem Grade die lästige Eigenschaft, ihre Nüance unter dem Einfluss von Alkalien und Säuren zu ändern, als es bei den ersteren der Fall ist. Es gilt dieses sowohl von den Oxy- als von den Amidoazokörpern, namentlich aber von den Naphtolfarbstoffen.

Das β Naphtol liefert deshalb im Allgemeinen viel brauchbarere Farbstoffe als das α Naphtol. Die Farbstoffe aus letzterem zeigen mit Alkalien auffallende Farbenveränderungen.

Ist aber im α Naphtol die Parastelle besetzt, wie es bei der $\alpha\alpha$ Sulfosäure desselben der Fall ist, so greift die Azogruppe in die β (Ortho) Stellung ein und es entstehen beständige und brauchbare Farbstoffe.

Während die Diazoverbindungen auf das β Naphtol nur immer einmal reagiren, ist das α Naphtol im Stande, wie das Phenol, zwei Azogruppen aufzunehmen. In den so entstehenden Diazokörpern

tritt vermuthlich die zweite Azogruppe in die Stellung $\beta 1$, so dass dieselben dem folgenden Schema entsprechen:

OH
α α
α β — N = N —
β
α α
N = N —

Die Naphtolazofarbstoffe kommen fast ausschliesslich in Gestalt ihrer Sulfosäuren zur Verwendung.

Diese können einerseits durch Combination sulfonirter Diazoverbindungen mit Naphtolen, andrerseits von beliebigen Diazoverbindungen mit Naphtolsulfosäuren erzeugt werden.

Der Sulforest in der Diazoverbindung bewirkt meist gar keine oder doch nur eine geringe Aenderung in der Nüance. Mit Hilfe der isomeren Naphtolsulfosäuren lassen sich jedoch aus derselben Diazoverbindung ganz verschiedene Farbstoffe erzeugen. In den meisten Fällen findet diese Verschiedenheit wohl ihren Grund in der oben erwähnten verschiedenen Stellung der Azogruppe.

Zur Verständniss des Nachfolgenden ist es nöthig, wenigstens die wichtigsten Sulfosäuren der Naphtole einer näheren Besprechung zu unterziehen. Allerdings liegen zuverlässige wissenschaftliche Arbeiten auf diesem Gebiet bis jetzt wenig vor.

Vom αNaphtol kennt man bis jetzt drei verschiedene Monosulfosäuren, doch kann nur die Constitution einer einzelnen als sicher festgestellt betrachtet werden. Diese ist die zuerst von Neville und Winther erhaltene und von Witt näher studirte $\alpha\alpha$Säure, welche sich aus der Naphtionsäure durch Zersetzen der Diazoverbindung mit Wasser erhalten lässt.

Derselben muss ihrer Bildung zufolge die Constitution:

OH

HSO_3

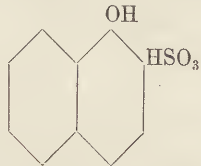
zukommen. Mit dieser Anschauung stimmt die Natur der daraus

gebildeten Farbstoffe überein; dieselben sind von den einfachen α Naphtolfarbstoffen total verschieden, weil die Azogruppe hier nicht in die zweite α Stelle, sondern in die erste β Stelle tritt. Während α Naphtol mit den Diazokörpern der Benzolreihe orangefarbene oder braune Farbstoffe bildet, sind diejenigen der $\alpha\alpha$ Säure meist schön ponceauroth gefärbt.

Eine zweite Säure hat Schäffer schon im Jahre 1869 in Händen gehabt, obwohl dieselbe vermuthlich mit $\alpha\alpha$ Säure gemengt war.

Dieselbe entsteht neben letzterer durch Behandeln des α Naphtols mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Sie unterscheidet sich von der $\alpha\alpha$ Säure durch die Schwerlöslichkeit ihres Natronsalzes in Alkohol, vor allem aber durch die damit erzeugten Farbstoffe, welche denen des freien α Naphtols völlig analog, mithin sehr wahrscheinlich Paraderivate sind.

Vermuthlich kommt derselben die Constitution:



zu, da sie bei der Behandlung mit Salpetersäure Binitronaphtol, bei der Oxydation Phtalsäure liefert.

Eine dritte Säure wurde von Baum dargestellt, doch ist über die Constitution derselben noch wenig bekannt. (Patentanmeldung ausgel. v. 13. 9. 83.)

Ob die von Claus und Oehler (*75*) untersuchte Säure, welcher von diesen Forschern die $\alpha^1 \alpha^2$ Stellung zugeschrieben wird, mit der Schäffer'schen oder mit der Neville-Winter'schen Säure identisch ist, erscheint zweifelhaft.

Es muss bei dieser Gelegenheit bemerkt werden, dass die häufig zur Constitutionsbestimmung der Naphtolsulfosäuren benutzte Methode der Ueberführung in chlorirte Naphtaline mittels Phosphorpentachlorid keine zuverlässige zu sein scheint. Die damit erhaltenen, von allen anderen Beobachtungen häufig abweichenden Resultate lassen vielmehr vermuthen, dass die an sich in der Naphtalinreihe so häufigen molekularen Umlagerungen, auch hier zuweilen eintreten.

Vom α Naphtol sind ferner eine (?) Disulfosäure und eine Trisulfosäure dargestellt worden, doch sind dieselben für die Azofarbstoffe ohne Bedeutung.

Das β Naphtol bildet bei der Behandlung mit Schwefelsäure zunächst zwei Monosulfosäuren.

Die eine derselben (α Sulfosäure oder Croceïnsäure) entsteht vorzugsweise bei niederer Temperatur und geht bei weiterem Erhitzen mit Schwefelsäure in die schon vor langer Zeit von Schäffer dargestellte β- oder Schäffer'sche Säure über. Beide unterscheiden sich wesentlich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Binatriumverbindungen

$$C_{10}H_6 <^{SO_3Na}_{ONa} .$$

Das basische Salz der α Säure ist in heissem Weingeist leicht löslich, das der Schäffer'schen Säure fast unlöslich.

Ueber die Constitution der beiden Säuren sind die Ansichten getheilt.

Zieht man die Thatsache in Rechnung, dass die Azofarbstoffe der Schäffer'schen Säure in Nüance, Löslichkeit etc. von denen des β Naphtols wenig abweichen, dass ferner einfache β Naphtolazokörper beim Behandeln mit Schwefelsäure in die Farbstoffe der Schäffer'schen Säure, aber niemals in die der Croceïnsäure übergehen, so liegt der Schluss nahe, dass die Azogruppe bei der Schäffer'schen Säure in dieselbe Stelle wie beim β Naphtol, also in α^1 eingreift.

Ganz anders ist aber das Verhalten der α Säure. Die Farbstoffe sind sowohl in der Nüance, als in der Löslichkeit ihrer Salze von denen des β Naphtols und der Schäffer'schen Säure völlig verschieden. Diese Säure lässt sich ferner durch Salpetersäure leicht in eine Dinitroverbindung überführen, was weder bei der Schäffer'schen Säure, noch bei dem β Naphtol der Fall ist. Auffallend ist ferner, dass die α Säure sich mit den meisten Diazokörpern ungleich schwieriger combinirt, als die Schäffer'sche. Dies Alles spricht dafür, dass hier die für die Azogruppe am leichtesten angreifbare α^1 Stelle durch die Sulfogruppe besetzt ist, und erstere Gruppe in eine andere Stellung, vermuthlich in β 2 tritt. Es wäre demnach die Constitutionsformel:

HSO3
OH

mithin auch die Bezeichnung β Naphtol α monosulfosäure für dieselbe

berechtigt. Dass die Säure wirklich eine α Säure ist, geht aus dem Umstand hervor, dass sich die ihr entsprechende β Naphtylaminsulfosäure leicht in α Naphtalinsulfosäure überführen lässt.

Da die Schäffer'sche Säure bei der Oxydation Sulfophtalsäure giebt, scheinen Hydroxyl- und Sulfogruppe auf beide Kerne vertheilt zu sein. Nach Noelting kommt derselben die nachstehende Formel zu:

α α
β OH
β HSO_3 β
α β

Eine dritte Sulfosäure wurde von der Firma Gans & Co. durch Erhitzen der Naphtalin α Disulfosäure mit Alkalihydrat dargestellt. Ohne Zweifel kommt ihr die Stellung:

HSO_3 OH

zu. Für die Naphtolazofarben ist sie ohne Bedeutung.

Von den Disulfosäuren des β Naphtols sind zwei von Bedeutung für die Farbenindustrie (*73*, *74*).

Dieselben bilden sich nebeneinander bei energischer Behandlung von β Naphtol mit Schwefelsäure und lassen sich durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Natriumsalze in Weingeist trennen.

Die in Weingeist lösliche Säure (G Säure von Meister, Lucius und Brüning, γ Säure von Gans & Co.) zeigt in ihrem ganzen Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit der β Naphtol α monosulfosäure (Croceïnsäure), und muss als Derivat derselben angesehen werden, da sie sich in glatter Reaktion aus dieser durch weiteres Sulfoniren erhalten lässt. Da sie auch aus der Schäffer'schen Monosulfosäure zu entstehen scheint, (ein Faktum, welches übrigens von einigen Seiten angezweifelt wird) ertheilt ihr Nölting die Formel:

HSO_3
OH
HSO_3

Sie liefert mit Diazoverbindungen meist gelbstichige, leichtlösliche Farbstoffe, welche denen der α Monosulfosäure sehr ähnlich sind.

Die dem in Weingeist unlöslichen Natronsalz entsprechende Disulfosäure (R Säure, Meister, Lucius und Brüning) liefert bedeutend blaustichigere und schwer löslichere Farbstoffe, welche für die Farbstoffindustrie von grösster Bedeutung sind.

Diese Säure entsteht vorzugsweise beim weiteren Sulfoniren der Schäffer'schen Säure. Auch soll die G Säure bei höherer Temperatur in R Säure übergehen. (?)

Ihre Constitution ist ziemlich unbekannt. Die Farbennüance ihrer Azokörper entspricht keineswegs derjenigen der aus Schäffer-scher Säure dargestellten. Nölting vermuthet die nachstehende Constitution, obwohl diese kaum im Stande ist, die Verschiedenheit der Farbstoffnüancen zu erklären.

HSO_3 OH

HSO_3

Auch eine Trisulfosäure des β Naphtols, welche durch Behandlung desselben mit rauchender Schwefelsäure bei höherer Temperatur entsteht, hat in der Farbentechnik Verwendung gefunden.

Azobenzol-αNaphtol (*1*).

$$C_6H_5 - N = N - C_{10}H_6\overset{\alpha}{O}H.$$

Entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf alkalische Naphtollösung. Gelbe, in Alkalien mit rother Farbe lösliche Blättchen.

Monosulfosäure.

$$HS\overset{1}{O}_3C_6H_4 - \overset{4}{N} = N - C_{10}H_6\overset{\alpha}{O}H$$

(Orange I. Tropäolin 000 No. II) (*11*).

Entsteht durch Einwirkung von p Diazobenzolsulfosäure auf α Naphtol. Die freie Säure bildet fast schwarze grünschillernde Blättchen. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit violetter Farbe. Die Alkalisalze sind orangegelb, in Wasser leicht löslich und werden

durch überschüssiges Alkali roth gefärbt (Unterschied von den βNaphtolfarbstoffen).

Das Natronsalz findet unter obigen Namen Verwendung in der Färberei.

Im sauren Bade erzeugt es auf Wolle und Seide ein Orange, welches etwas röther und weniger rein ist als das mit βNaphtolorange erzeugte. Das Kalksalz ist unlöslich, amorph. Wegen der Eigenschaft, unter dem Einfluss der Alkalien die Farbe zu verändern, stehen die αNaphtolfarben den aus βNaphtol erzeugten an technischer Bedeutung nach.

Azobenzol-βNaphtol (*1*).

$$C_6H_5 - N = N - C_{10}H_6\overset{\beta}{O}H.$$

Gelbe, in Alkalilauge unlösliche Blättchen.

Monosulfosäure.

$$H\overset{1}{S}O_3C_6H_4\overset{4}{N} = N - C_{10}H_6\overset{\beta}{O}H$$

(Orange II. Tropäolin 000 No. 1) (*11*).

Aus pDiazobenzolsulfosäure und βNaphtol. Die Säure bildet orangegelbe, in Wasser lösliche Blättchen, welche beim Trocknen unter Wasserverlust in ein mennigrothes Pulver übergehen.

Die Alkalisalze sind der Säure ähnlich und werden durch überschüssiges Alkali nicht verändert. (Unterschied von den αNaphtolfarbstoffen). Das Kalksalz ist schwerlöslich, das Baryumsalz ganz unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit fuchsinrother Farbe.

Auf Wolle und Seide erzeugt es ein schönes Orange und gehört zu den wichtigsten Azofarbstoffen.

Monosulfosäure.

$$C_6H_5 - N = N - C_{10}H_5\overset{\beta}{O}H\,HSO_3$$

(Croceïn-Orange).

Aus Diazobenzol und der Schäffer'schen βNaphtolmonosulfosäure (βSäure). Die Nüance des Farbstoffs ist etwas gelblicher als die des Vorigen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit orangegelber Farbe.

Disulfosäure.

$$C_6H_5 - N = N - C_{10}H_4 \begin{cases} (HSO_3)_2 \\ \beta \\ OH \end{cases}$$

(Orange G).

Entsteht durch Einwirkung von βNaphtoldisulfosäure (der spiritusunlöslichen Modification R. pag. 49) auf Diazobenzol. Gelbstichiges Orange, in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe löslich.

Amidoazobenzol-Disulfo-βNaphtol.

$$H_2\overset{1}{N} - C_6H_4 - \overset{4}{N} = N - C_{10}H_4 \begin{cases} (HSO_3)_2 \\ \beta \\ OH \end{cases}.$$

Durch Verseifen der unten erwähnten Acetylderivate (*43*), sowie durch Einwirkung von βNaphtoldisulfosäure (R-Säure) auf Paradiazoanilin (*44*) (aus pPhenylendiamin und 1 Mol. HNO_2). Braungelbe Blättchen, in Alkalien mit violetter Farbe löslich. Die Lösung wird durch einen Alkaliüberschuss roth gefärbt.

Acetylderivat: $C_2H_3O.HN - C_6H_4 - N_2 - C_{10}H_4 \begin{cases} (HSO_3)_2 \\ OH \end{cases}$ (*43*).

Aus pDiazoacetanilid und Naphtoldisulfosäure. Rothe Blättchen.

Auch aus Diazotoluolen und deren Sulfosäuren sind mit βNaphtol und dessen Sulfosäuren technisch brauchbare Farbstoffe erhalten worden.

Azofarbstoffe aus βNaphtoldisulfosäuren und den höheren Homologen des Diazobenzols (*45*).

Wie schon Seite 48—49 bemerkt wurde, geben die isomeren Disulfosäuren des βNaphtols mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe von ganz verschiedener Nüance. Vermuthlich werden diese Unterschiede durch eine verschiedene Stellung der Azogruppe im Naphtalinkern bedingt. Die Farbentechnik hat von dieser Thatsache Gebrauch gemacht. Während die eine Sulfosäure, deren Natronsalz in Weingeist löslich ist (GSäure von Meister, Lucius und Brüning) mit Diazoverbindungen der Benzolreihe orangegelbe, mit denen der Naphtalinreihe scharlachrothe Farbstoffe bildet, entstehen aus der isomeren Disulfosäure, deren Natronsalz sich nicht im Weingeist löst (RSäure von Meister, Lucius und Brüning), schon mit den Diazokörpern der Benzolreihe rothe Farbstoffe, deren Tiefe im Allgemeinen mit der Molekulargrösse der Letzteren wächst (*45*).

Letztere Säure erzeugt mit den Diazoverbindungen der Xylole

sowie der höheren Homologe des Benzols scharlachrothe Farbstoffe, welche unter dem Namen Ponceau R, RR, RRR, und G in der Wollfärberei eine grossartige Verwendung finden. αDiazonaphtalin erzeugt mit der R Säure ein tiefes Bordeauxroth. (Bordeaux B.)

Mit Diazonaphtalinsulfosäure entsteht ein, unter dem Namen „Amaranth“ bekannter Farbstoff.

o Diazoanisol und seine Homologe bilden sehr schöne rothe Farbstoffe, welche unter dem Namen „Coccinin“ Verwendung finden.

Die mit den Diazoverbindungen der Benzolreihe erhaltenen Ponceaux R, RR, RRR, sowie das Coccinin, bilden scharlachrothe Pulver, welche durch concentrirte Schwefelsäure mit rother Farbe gelöst werden. Ihre Kalksalze sind krystallinisch, in heissem Wasser löslich. Die Körper, welche auf beiden Seiten Naphtalinreste enthalten, lösen sich in Schwefelsäure mit violetter oder blauer Farbe.

In nachstehender Tabelle sind die wichtigsten der mittels der Naphtoldisulfosäuren dargestellten Azofarbstoffe, soweit dieselben nicht in das später behandelte Kapitel der Tetrazokörper gehören, zusammengestellt.

Ponceau 2 G	(Meister, Lucius)	R Säure mit Diazobenzol
„ R	(Bad. Anil.- u. Sodaf.)	„ „ Diazopara- und Metaxylol (aus käuflichem Xylidin)
„ 2 R	(Actienges. f. Anilin)	R Säure mit Diazomethyl-Xylol (rein)
„ 3 R	(Meister, Lucius)	R Säure mit Diazoäthylmetaxylol
„ 3 R	(Bad. Anil.- u. Sodaf.)	R Säure m. Diazopseudocumol
„ 4 R	(Actienges. f. Anilin)	„ „ desgl.
„ 2 R	(Meister, Lucius)	„ „ desgl.
Bordeaux B	(do. do.)	„ „ αDiazonaphtalin
Amaranth	(Cassella & Co.)	„ „ αDiazonaphtalinsulfosäure
Bordeaux S	(Meister, Lucius)	R Säure m. αDiazonaphtalinsulfosäure
Coccinin	(Meister, Lucius)	R Säure m. Diazoanisol
Phenetolroth		„ „ Diazophenetol und
Anisolroth		„ „ Homologe
Orange G	(Meister, Lucius)	G Säure m. Diazobenzol
Ponceau 2 G	(Bad. Anil.- u. Sodaf.)	„ „ Diazopseudocumol
Krystallponceau	(Cassella & Co.)	„ „ αDiazonaphtalin.

αAzonaphtalin-βNaphtol.

$$C_{10}H_7 - N = N - C_{10}H_6\overset{\beta}{OH}\ (\alpha\beta \text{Oxynaphtalin}).$$

Entsteht durch Einwirkung von αDiazonaphtalin auf βNaphtol.

Monosulfosäure (*47*).

$$HSO_3C_{10}H_6 - \overset{\alpha}{N} = N - C_{10}H_6\overset{\beta}{OH}.$$

Echtroth. Roccelin.

Entsteht durch Einwirkung von α Diazonaphtalinsulfosäure auf βNaphtol.

Die Säure sowohl als das Natronsalz bilden braune, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Nadeln, welche sich aus heissen Lösungen gallertartig abscheiden. Das Kalksalz ist unlöslich. Der Körper besitzt ein sehr starkes Färbevermögen und erzeugt auf Wolle und Seide ein blaustichiges nicht sehr reines Roth. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit violetter Farbe, Wasser scheidet ihn daraus in braunen Flocken ab. Kalk- und Barytsalze sind unlöslich amorphe Niederschläge.

Disulfosäuren.

$$\text{I.}\quad C_{10}H_7N = N - C_{10}H_4 \begin{matrix} \overset{\beta}{OH} \\ (HSO_3)_2 \end{matrix} \quad (45).$$

a. Bordeaux B (*Meister, Lucius*).

Durch Einwirkung der spritunlöslichen βNaphtoldisulfosäure auf αDiazonaphtalin. Wird durch concentrirte Schwefelsäure blau gefärbt.

b. Krystallponceau 6 R (*Cassella & Co.*).

Entsteht in derselben Weise aus αDiazonaphtalin und der spritlöslichen (G oder γ) Disulfosäure. Das Natriumsalz zeichnet sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus.

$$\text{II.}\ HSO_3C_{10}H_6N = N - C_{10}H_5 \begin{matrix} \overset{\beta}{OH} \\ HSO_3 \end{matrix}.$$

(Croceïn 3Bx).

Durch Einwirkung der βNaphtol-αMonosulfosäure (*48*) auf αDiazonaphtalinsulfosäure. Schön scharlachrother Farbstoff. Wird durch Schwefelsäure rothviolett gefärbt.

Sulfo-Azonaphtalin-αNaphtolsulfosäure.

$$HSO_3C_{10}H_6 - \overset{\alpha}{N} = N - C_{10}H_5 \begin{matrix} \overset{\alpha}{OH} \\ HSO_3 \end{matrix} .$$

(Azorubin.)

Durch Combination der Diazonaphtalinsulfosäure mit der durch Zersetzen derselben Säure mit Wasser erhaltenen αNaphtol-αSulfosäure. Schön blaurother Farbstoff.

Aus βNaphtylamin und dessen Sulfosäuren sind verschiedene Farbstoffe dargestellt worden, welche ebenfalls technische Verwendung gefunden haben. Das aus βDiazonaphtalin und βNaphtol entstehende Oxyazonaphtalin findet unter dem Namen „Carminaphte“ als Firnissfarbe Verwendung.

Die durch Erhitzen der Schäffer'schen βNaphtolsulfosäure mit Ammoniak entstehende βNaphtylaminsulfosäure (Brönner'sche Säure) bildet, in Form ihrer Diazoverbindung mit βNaphtol einen Farbstoff, welcher in der Seidenfärberei Verwendung findet. Mit αNaphtol-αSulfosäure entsteht ein unter dem Namen „Brillantscharlach“ bekanntes Produkt.

III. Azofarbstoffe aus Diazocarbonsäuren.

Die Diazoverbindungen der Carbonsäuren bilden mit Phenolen und Aminen Azokörper. Der Farbstoffcharakter derselben ist im Allgemeinen schwach, tritt jedoch stärker hervor, wenn die Carbonsäuren in Ester übergeführt werden.

Azobenzoësäure-Dimethylamidobenzol (*50*).

$$COOH\,C_6H_4 - N = N - C_6H_4N(CH_3)_2.$$

Entsteht aus mDiazobenzoësäure und Dimethylanilin.

Metaazobenzoësäure-Phenol (*49*).

$$COOH\,C_6H_4 - N = N - C_6H_4OH.$$

Aus mDiazobenzoësäure und Phenol. Schmelzp. 220°.

o Sulfosäure.

Aus oPhenolsulfosäure und mDiazobenzoësäure.

Azobenzoësäure-Resorcin (*49*).

$$\overset{1}{COOH}\,C_6H_4 - \overset{3}{N} = N - C_6H_3 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}.$$

Azobenzoësäure-β Naphtol (49).

$$\overset{1}{COOH}C_6H_4 - \overset{3}{N} = N - C_{10}H_6\overset{\beta}{O}H.$$

Schmelzp. 235°.

Aethyläther (aus Diazobenzoësäureäther). Schmelzp. 104°.

Monosulfosäure (*49*)

$$COOH\ C_6H_4 - N = NC_{10}H_5{}^{OH}_{HSO_3}.$$

Aus m Diazobenzoësäure und β Naphtolmonosulfosäure.

Auch Di- und Trisulfosäuren sind durch Einwirkung der m Diazobenzoësäure und ihrer Sulfosäure auf β Naphtoldisulfosäure dargestellt worden.

Diazoanissäure bildet mit Naphtol und seinen Sulfosäuren rothe Azofarbstoffe (*49*), ebenso die Paradiazozimmtsäure und ihre Ester (*51*).

IV. Azokörper aus Carbonsäuren und Diazoverbindungen.

Oxy- und Amidocarbonsäuren vereinigen sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen, von denen einige die Eigenschaft besitzen, sich auf metallischen Beizen zu fixiren.

Azobenzol-dimethylamido benzoësäure (*50*, *39*)

$$C_6H_5 . N = N - C_6H_3 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ COOH \end{matrix}.$$

Aus Diazobenzol und Dimethyl-m Amidobenzoësäure. Schmelzpunkt 125°.

Dimethylamidobenzoësäure-Azobenzoësäure.

$$COOH\ C_6H_4 - N = N - C_6H_3 \begin{matrix} COOH \\ N(CH_3)_2 \end{matrix} \ (49).$$

Durch Einwirkung von m Diazobenzoësäure auf m Dimethylamidobenzoësäure.

Azo-δ Diamidobenzoësäure-p Benzolsulfosäure (*9*)

$$HCO_3 - C_6H_4 - N = N - C_6H_2 \begin{matrix} (NH_2)_2 \\ COOH \end{matrix}.$$

Entsteht durch Einwirkung von p Diazobenzolsulfosäure auf δ Diamidobenzoësäure.

Azobenzolsalicylsäure (*52*)

$$C_6H_5N = N - C_6H_3 \begin{matrix} \overset{1}{OH_2} \\ COOH \end{matrix}.$$

Aus Diazobenzol und Salicylsäure.

Monosulfosäure: aus p Diazobenzolsulfosäure und Salicylsäure (*36*).

Azonaphtalin-Salicylsäure (*53*).

$$C_{10}H_7N = N - C_6H_3 \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}.$$

Aus α Diazonaphtalin und Salicylsäure. Auch aus Salicylsulfosäure und Diazokörpern sind Farbstoffe dargestellt worden (*54*).

Meta- und Paraoxybenzoësäure bilden ebenfalls mit Diazokörpern Farbstoffe (*36*). Ebenso die Oxynaphtoësäuren (*55*).

Die aus Salicylsäure dargestellten Farbstoffe zeigen häufig die Eigenthümlichkeit, auf Thonerde-, Eisen- und Chrombeize, in ähnlicher Weise wie Alizarin, anzufärben.

Da diese Eigenschaft den Meta- und Paraoxyderivaten nicht zukommt, scheint dieselbe, wie bei den Chinonoxymen mit der Orthostellung zusammenzuhängen.

V. Tetrazo- oder Disazofarbstoffe.

Diese Verbindungen unterscheiden sich von den einfachen Azokörpern dadurch, dass sie die Azogruppe $-N=N-$ mehr als einmal im Molekül enthalten.

Nach ihrer Entstehung und Constitution lassen sich dieselben in verschiedene Gruppen eintheilen. Die erste derselben, deren Repräsentant das von Griess entdeckte Phenolbidiazobenzol ist, enthält zwei Azogruppen und die auxochrome Hydroxyl- oder Amidogruppen in einem Benzolkern. Diese Körper entstehen durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxy- oder Amidoazokörper.

Eine zweite Klasse enthält an einem Kern nur die beiden Azogruppen, während die Auxochrome sich in einem andern Kern befinden. Dieselben entstehen einerseits durch Einwirkung von Diazoazoverbindungen (aus Amidoazoverbindungen dargestellt) auf Amine oder Phenole, andrerseits lassen sie sich darstellen, wenn man Diamine successive diazotirt und mit Phenolen oder Aminen combinirt (*46*, *43*).

Als dritte Klasse können die vom Benzidin und seinen Analogen abgeleiteten Azoverbindungen aufgefasst werden.

Sie enthalten zwei Azogruppen in zwei verschiedenen Kernen, welche unter einander gebunden sind. Auch tertiäre und quater-

näre Azokörper, d. h. solche, welche drei und vier Azogruppen enthalten, lassen sich darstellen.

Phenoldisazobenzol (Phenolbidiazobenzol) (*28*, *56*).

$$C_6H_5N = N - C_6H_3OH - N = N - C_6H_5.$$

Bildet sich bei Einwirkung von kohlensaurem Baryum au Diazobenzolnitrat, sowie bei Einwirkung des letzteren auf Oxyazobenzol.

Braune Blättchen. Schmelzp. 131°.

Aus pDiazotoluol und Oxyazobenzol entsteht die homologe Verbindung. Schmelzp. 110° (*56*).

Resorcindisazobenzol (*46*).

$$C_6H_5 - N_2 - C_6H_2(OH_2)_2 - N_2 - C_6H_5.$$

Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf mDioxyazobenzol entstehen zwei isomere Verbindungen (*46*).

α) Löslich in Alkalien. Schmelzp. 215°.

β) Unlöslich in Alkalien. Schmelzp. 222°.

pDiazotoluol bildet mit mDioxyazobenzol drei isomere Resorcindisazotoluolbenzole (*46*).

Löslich in Alkalien { α) Schmelzp. 196°.
{ α^1) Schmelzp. 241°.

β) Unlöslich in Alkalien. Schmelzp. 198°.

Das Azotoluolresorcin (aus pDiazotoluol und Resorcin) reagirt ebenfalls auf Diazobenzol und Diazotoluol unter Bildung verschiedener Diazokörper (*46*).

Amidirte Azokörper derselben Klasse entstehen durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf das unsymmetrische Diamidoazobenzol (Chrysoidin) und seine Homologe.

Aus Chrysoidin und Diazobenzolchlorid entsteht z. B. Azobenzolphenylendiaminbenzol (*57*).

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_2(NH_2)_2 - N = N - C_6H_5.$$

Schmelzp. 250°.

Auch Homologe sowie Carbonsäuren dieses Körpers sind dargestellt worden (*57*, *58*).

Azofarbstoffe aus Amidoazoverbindungen.

Die Amidoazokörper, deren einfachster Repräsentant das Amidoazobenzol ist, werden durch Behandlung mit salpetriger Säure in

die entsprechenden Diazoazoverbindungen übergeführt, welche ebenso wie einfache Diazokörper auf Phenole und Amine unter Bildung von Azofarbstoffen reagiren. Wie die Amidoazokörper reagiren auch die Sulfosäuren derselben.

Benzoldisazobenzol-Phenol (Tetrazobenzol-Phenol).

$$C_6H_5 - N = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{O}H \quad (59).$$

Entsteht durch Einwirkung von Diazoazobenzol auf Phenol, und muss als einfachster Repräsentant dieser Körperklasse angesehen werden.

Benzoldisazobenzol-βNaphtol (*60*).

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4 - N = N - C_{10}H_6(\overset{\beta}{O}H)$$

(Tetrazobenzol-βNaphtol).

Aus Diazoazobenzol und βNaphtol. Ziegelrothes Pulver oder braune grün schillernde Blättchen. Unlöslich in Alkalien. Schwerlöslich in Alkohol, löslich in heissem Eisessig. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe.

Die Sulfosäuren des Körpers bilden je nach der Stellung der Sulfogruppen die unter dem Namen „Biebricher Scharlach" und Croceïn in den Handel kommenden Farbstoffe.

Monosulfosäure.

$$HS\overset{1}{O}_3C_6H_4\overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{N} - N - C_{10}H_6\overset{\beta}{O}H \quad (60).$$

Aus Diazoazobenzolmonosulfosäure und βNaphtol. Das Natriumsalz bildet rothe, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliche Nadeln oder ein amorphes rothes Pulver. Die heisse wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Kalk und Barytsalze sind unlöslich.

Disulfosäuren.

$$A{:}\ HSO_3C_6H_4N = N - C_6H_3HSO_3N = N - C_{10}H_6\overset{\beta}{O}H.$$

Biebricher Scharlach (*60*).

Aus Diazoazobenzoldisulfosäure und βNaphtol.

Natronsalz in Wasser leicht löslich, zerfliesst mit wenig Wasser zu einem zähen Syrup, welcher bei längerem Stehen krystallinisch

wird. Aus verdünntem Alkohol kann es in rothen Nadeln erhalten werden. Kalk- und Baryumsalze sind unlöslich.

Die Disulfosäure kommt meistens für sich, häufig auch mit der Monosulfosäure gemengt, unter dem Namen Biebricher Scharlach als Farbstoff in den Handel. Auf Wolle und Seide erzeugt es eine schön cochenillerothe Nüance. Concentrirte Schwefelsäure löst beide Sulfosäuren mit grüner Farbe.

B. $HSO_3 - C_6H_4 - N = N - C_6H_4N = N - C_{10}H_5\overset{\beta}{O}HHSO_3$.

Die beiden isomeren Monosulfosäuren des βNaphtols bilden bei der Einwirkung auf Diazoazobenzolsulfosäure Farbstoffe, deren Charakter, je nach der Stellung der Sulfogruppe, erheblich verschieden ist. Der Azofarbstoff aus der Sulfosäure von Schäffer (βSäure) zeigt eine wenig schöne, blaustichige Nüance, während der mit Hilfe der αSäure erhaltene Farbstoff eine Färbung besitzt, welche der des Biebricher Scharlachs an Reinheit weit überlegen ist.

Der Körper kommt unter dem Namen „Croceïn" 3 B (*61*) in den Handel, und findet namentlich in der Baumwollfärberei Verwendung, obwohl diese Färbungen keineswegs waschecht sind. Aus der o Amidoazotoluolsulfosäure entsteht unter gleichen Bedingungen ein Farbstoff von bläulicherer Nüance, Croceïn 7 B. Alle mit Hilfe der βNaphtolαsulfosäure erzeugten Tetrazofarbstoffe bilden leicht lösliche, krystallisirbare Kalksalze, während bei den Azofarben der andern Säure die Kalksalze amorph und unlöslich sind.

Der αSäure ähnlich verhält sich die GDisulfosäure. Mit Diazoazobenzol erzeugt dieselbe einen Farbstoff, welcher dem Croceïn 3 B in den Eigenschaften sehr nahe kommt und unter dem Namen Brillantcroceïn M (Cassella u. Co.) zur Verwendung kommt.

Je nach der Stellung der Sulfogruppen zeigen alle hierher gehörigen Körper ein eigenthümliches Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure.

Die Sulfosäuren, welche nur Sulfogruppen in den Benzolresten enthalten, zeigen die Reaktion der schwefelfreien Azokörper: sie färben sich mit concentrirter Schwefelsäure grün. Stehen die Sulfogruppen dagegen allein im Naphtalinrest, so werden die Azokörper bei gleicher Behandlung violett gefärbt. Alle Farbstoffe, welche in beiden Resten sulfonirt sind, lösen sich dagegen mit rein blauer Farbe in Schwefelsäure. Erhitzt man die grüne, schwefelsaure Lösung des Benzoldisazobenzol-βNaphtols, so färbt sich dieselbe

nach und nach blau. Die so entstehende Sulfosäure ist identisch mit dem durch Combination von Diazoazobenzolmonosulfosäure mit β Naphtol-β Monosulfosäure erhaltenen Farbstoff.

Durch Einwirkung von α Naphtylamin auf Diazoazobenzoldisulfosäure entsteht ein brauner Farbstoff, welcher unter dem Namen Orseillebraun zur technischen Verwendung gekommen ist, jedoch keine besondere Wichtigkeit erlangt hat.

Durch Combination von Diazoazobenzoldisulfosäure mit p Toluyl-β Naphtylamin entsteht ein unter dem Namen „Wollschwarz“ zur Verwendung kommender Farbstoff.

Azo-Dibenzol-Phenylendiamin (*57*)

$$C_6H_5N = N - C_6H_4N = NC_6H_3(NH_2)_2.$$

Durch Einwirkung von Diazoazobenzolchlorid auf m Phenylendiamin erhalten. Braunrothe, in Chloroform, Benzol, Aether und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Schmelzp. 185°.

Auch aus den Diazoazonaphtalinen sind mit den Sulfosäuren des Naphtols Farbstoffe dargestellt worden, von denen einige technische Verwendung finden.

Diazoazonaphtalinsulfosäure (namentlich die $\beta\alpha$ Verbindung aus β Naphtylamindisulfosäure und α Naphtylamin dargestellt) combinirt sich mit Naphtolsulfosäuren zu tief blauschwarzen Azofarbstoffen. Ein derartiger Körper kommt unter dem Namen „Schwarzblau oder Azoschwarz“ in den Handel, und erzeugt auf Wolle Nüancen, welche den mit Nigrotin hergestellten ähnlich sind (*68*).

Azo-Dibenzol-Toluylendiamin (*57*)

$$C_6H_5N = NC_6H_4N = N - C_7H_5(NH_2)_2.$$

Aus Diazoazobenzolchlorid und m Toluylendiamin. Hellbraune Nadeln.

Die Sulfosäuren dieser Körper bilden sich bei Anwendung der Diazoazobenzolsulfonsäuren.

Azobenzol-Azoparakresol (*42*)

$$C_6H_5N = NC_6H_4N = N - C_6H_3 <^{CH_3}_{HO}.$$

Durch Einwirkung von Diazoazobenzolchlorid auf p Kresol. Braune, bei 160° schmelzende Nadeln. In Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich.

Meldola (*62*) stellte Disazoverbindungen dar, indem er Nitro

diazokörper mit Phenolen oder Aminen combinirte, alsdann die Nitrogruppe reducirte, die entstehenden Amidoverbindungen durch salpetrige Säure aufs Neue in Diazokörper verwandelte und diese mit Phenolen oder Aminen wieder zu Azokörpern condensirte.

Paranitrodiazobenzol und Diphenylamin gaben z. B.

$$NO_2 - C_6H_4 - N = N - C_6H_4NHC_6H_5.$$

Dieses erzeugt bei der Reduktion

$$NH_2 - C_6H_4N = N - C_6H_4NHC_6H_5.$$

Wird dieses in eine Diazoverbindung verwandelt und letztere mit βNaphtol combinirt, so entsteht:

$$\overset{\beta}{HO}.C_{10}H_6 - N = N - C_6H_4 - N = N - C_6H_4NHC_6H_5.$$

Die auf diesem Wege gebildeten Farbstoffe gehören in dieselbe Reihe mit den aus den Diazoverbindungen des Paraphenylendiamin dargestellten.

Die durch Combination von Nitrodiazokörpern mit primären Aminen erhaltenen Nitroamidodiazokörper wurden ferner mit Phenolen combinirt, die entstandenen Nitrodisazokörper durch Reduktion in Amidoverbindungen und diese in Diazoverbindungen verwandelt, welche sich jetzt mit Phenolen zu tertiären Azoverbindungen, welche die Azogruppe dreimal enthalten, vereinigen liessen.

pNitrodiazobenzol bildet mit αNaphtylamin:

$$NO_2 - C_6H_4N = N - C_{10}H_6\overset{\alpha}{NH_2},$$

dessen Diazoverbindung sich mit βNaphtol zu:

$$NO_2C_6H_4N = N - C_{10}H_6N = N - C_{10}H_6\overset{\beta}{OH}$$

vereinigt. Durch Reduktion der Nitrogruppe und Behandlung mit salpetriger Säure entsteht ein Diazokörper, welcher sich mit βNaphtol zu der tertiären Azoverbindung:

$$HO.C_{10}H_6 - N = N - C_6H_4N = N - C_{10}H_6 - N = N - C_{10}H_6OH$$

vereinigt. In Betreff der zahlreichen auf analogem Wege dargestellten Azokörper muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden (*62*).

Azofarbstoffe aus Benzidin und analogen Basen.

Die aus Benzidin und analogen Basen durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehenden Tetrazoverbindungen combiniren sich mit Phenolen und Aminen zu theils gelben oder rothen, theils

blauen oder violetten Azofarbstoffen, welche die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzen, sich in Form ihrer Alkalisalze auf ungebeizter Pflanzenfaser zu fixiren, und in Folge derselben in letzter Zeit eine gewisse technische Bedeutung erlangt haben. Aus Tetrazodiphenyl entsteht mit Naphtionsäure ein Farbstoff

$$\begin{array}{ll} C_6H_4 - N_2 - C_{10}H_5 \diagup & SO_3H \\ | & \alpha \\ | & OH \\ | & \alpha \\ C_6H_4 - N_2 - C_{10}H_5 \diagdown & OH \\ & SO_3H \end{array}$$

welcher unter dem Namen „Congoroth“ starke Verwendung findet (*64*).

Die Sulfosäure ist blau gefärbt, die Salze sind schön scharlachroth und fixiren sich auf Baumwolle mit derselben Farbe. Leider wird diese, übrigens vollkommen seifenechte Färbung schon durch schwache Säuren in Blau umgewandelt.

Diese Eigenschaft tritt weniger hervor bei einem aus Tetrazo-o Ditolyl (aus o Toluidin und salpetriger Säure erhalten) mit β Naphtylaminsulfosäure (die von Brönner aus Schäffer'scher β Naphtolsulfosäure mit Ammoniak erhaltene Säure) dargestellten Körper, welcher unter dem Namen „Benzopurpurin B“ in den Handel kommt (*69*).

Es ist hier am Platz, auf die für diese Farbstoffklasse wichtigen Sulfosäuren des β Naphtylamins etwas näher einzugehen.

Diese Säuren lassen sich einerseits aus dem β Naphtylamin direkt, andrerseits durch Behandeln der β Naphtolsulfosäuren mit Ammoniak darstellen.

Behandelt man β Naphtylamin mit concentrirter Schwefelsäure, so entstehen zunächst zwei Monosulfosäuren, von denen die eine der β Naphtol-α Sulfosäure (Croceïnsäure), die andere der β Naphtol-β Sulfosäure (Schäffer'sche Säure) entspricht.

Diese Säuren lassen sich aus den entsprechenden Naphtolsulfosäuren durch Erhitzen mit Ammoniak gewinnen. Wir bezeichnen dieselben analog den Naphtolsulfosäuren als β Naphtylamin α und β Sulfosäure. Eine dritte Monosulfosäure (γ Säure) entsteht nach Dahl bei Behandlung von β Naphtylamin mit concentrirter Schwefelsäure bei niederer Temperatur.

Bei höherer Temperatur stellten Bayer und Duisberg eine vierte Sulfosäure dar, welche sie δ Säure nannten. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die δ Säure von Bayer und Duisberg (*76*) kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von β Säure mit einer

neuen Säure ist, welche Weinberg (*77*) im reinen Zustande kennen lehrte und welche als F Säure bezeichnet wird*). Nach einem Patent von L. Cassella u. Co. erhält man diese Säure durch Erhitzen der βNaphtol β4Monosulfosäure (vergl. S. 48) mit Ammoniak.

Von diesen Sulfosäuren erzeugen die βSäure und die FSäure mit Tetrazokörpern schön rothe, die α und die γSäure dagegen werthlose gelbe Farbstoffe.

Wie schon bemerkt, dient die βSäure zur Herstellung des Benzopurpurin B, während die FSäure mit oTetrazoditolyl ein schwerlösliches blaustichiges Roth liefert, welches als Diaminroth 3 B bekannt ist.

Wendet man ein Gemenge beider Säuren, z. B. die sogenannte δSäure an, so entsteht ein sehr schöner Mischfarbstoff, welcher je ein Molekül der beiden Säuren an einem Benzolrest des Ditolyls enthält, und welches den Hauptbestandtheil des unter dem Namen Deltapurpurin 5 B im Handel vorkommenden Produktes ausmacht.

Ueberhaupt lassen sich aus den Tetrazokörpern, vermöge ihrer Eigenschaft, zunächst mit der einen und erst nach längerer Zeit mit der andern Diazogruppe zu reagiren, leicht gemischte Azofarbstoffe erzeugen, von denen einige technische Verwendung gefunden haben.

Mit βNaphtoldisulfosäure (R), sowie mit αNaphtol-αSulfosäure bilden Tetrazobenzol und Tetrazoditolyl blaue Azofarbstoffe, welche ebenfalls die ungebeizte Baumwolle anfärben.

Aus Tetrazoditolyl und αNaphtol-αSulfosäure entsteht ein sehr wenig lichtechtes Produkt, welches unter dem Namen „Azoblau" Verwendung findet, und auf Baumwolle ein rothstichiges Blau erzeugt (*63*).

Reiner von Farbe und lichtbeständiger ist das aus Dimethoxylbenzidin:

$$\begin{array}{l} CH_3O\,C_6H_3NH_2 \\ \quad\quad | \\ CH_3O\,C_6H_3NH_2 \end{array}$$

mit αNaphtol-αSulfosäure erzeugte Produkt, welches unter der Bezeichnung „Benzazurin" (*70*) in den Handel kommt.

Salicylsäure bildet mit Tetrazodiphenyl einen unter dem Namen Chrysamin zur Verwendung kommenden Farbstoff (*66*). Derselbe

*) Die Versuche von Weinberg sind von Nölting und Nietzki wiederholt und bestätigt worden.

erzeugt auf Baumwolle ein etwas mattes Gelb und dient hauptsächlich zur Herstellung von Crêmefarben, die als Grund für Kattundruckmuster verwendet werden.

Auch aus Tetrazostilben, (durch Diazotiren des durch Reduktion von Azoxystilben gewonnenen Diamidostilben erhalten) und der Sulfosäure desselben wurden zahlreiche Tetrazofarbstoffe dargestellt, von denen einige technische Verwendung gefunden haben (*78*).

Z. B. kommt eine Combination von Tetrazostilbendisulfosäure mit Salicylsäure unter dem Namen „Hessisch Gelb“ in den Handel.

Alle diese Azofarbstoffe zeigen die Eigenschaft, für basische Farbstoffe gewissermassen als Beizen zu dienen. Auf der damit gefärbten Baumwolle fixiren sich basische Farbstoffe gerade so, als ob diese mit Tannin gefärbt wäre. Man macht von dieser Eigenschaft in der Färberei häufig Gebrauch. Es wird z. B. auf dem, durch einen blauen Azofarbstoff hergestellten Grund Methylenblau, -grün etc. gefärbt, und so können auf diese Weise beliebige Nüancirungen vorgenommen werden.

In nachstehender Tabelle sind die hauptsächlichsten der gegenwärtig im Handel vorkommenden baumwollfärbenden Tetrazofarbstoffe zusammengestellt.

Handelsname	Diazotirte Base	Combinirt mit:
Congo	Benzidin	Naphthionsäure.
Congo Corinth . . .	desgl.	1 Mol Naphthionsäure, 1 „ αNaphtol αsulfosäure.
Congo G.	desgl.	1 M. Naphthionsäure, 1 „ m Amidobenzolsulfosäure.
Chrysamin G. . . .	desgl.	Salicylsäure.
Congogelb	desgl.	1 M. Salicylsäure, 1 „ Phenol.
Benzopurpurin B. . .	Orthotolidin	βNaphtylamin-βsulfosäure.
Diaminroth 3 B. . .	desgl.	βNaphtylamin F Sulfosäure.
Deltapurpurin 5 B. .	desgl.	βNaphtylamin, β + F Sulfosäure (sogenante δ-Säure).
Chrysamin R. . . .	desgl.	Salicylsäure.
Azoblau	desgl.	αNaphtol αmonosulfosäure.
Benzazurin G. . . .	o Dianisidin	αNaphtol αmonosulfosäure.

Handelsname	Diazotirte Base	Combinirt mit:
Heliotrop	o Dianisidin	Methyl β Naphtylamin β Sulfosäure.
Azoviolett	desgl.	1 M. Naphthionsäure, 1 „ α Naphtol α Sulfosäure.
Hessisch Purpur. . .	Diamidostilben-disulfosäure	Napthionsäure, β Naphtylamin β oder F Säure, je nach der Marke.
Hessisch Violett. . .	desgl.	α Naphtol α Sulfosäure.
Hessisch Gelb . . .	desgl.	Salicylsäure.
Brillantgelb	desgl.	Phenol.
Chrysophenin. . . .		Aethylirtes Brillantgelb.

Die Eigenschaft der erwähnten Farbstoffe, sich in alkalischem Bade (also in Form ihrer Salze) auf der Pflanzenfaser zu fixiren, kommt durchaus nicht, wie behauptet wird, den Abkömmlingen des Benzidins und seinen Analogen allein zu. Jedenfalls ist dieselbe verbreiteter, als man annimmt und bisher nur übersehen worden. Fast alle Tetrazoverbindungen fixiren sich in geringerem Maasse auf der Baumwolle. Bei den aus Paraphenylendiamin dargestellten Farbstoffen tritt die Eigenschaft fast eben so stark hervor wie bei den Benzidinkörpern.

Azarin (*67*).

Unter diesem Namen kommt die Natriumbisulfitverbindung eines aus Dichlordiazophenol mit β Naphtol erzeugten Azofarbstoffs in den Handel.

Dieser Azofarbstoff, an und für sich unlöslich, besitzt eine schön rothe Farbe und zeigt die Eigenschaft, sich mit Thonerde zu einem Lack zu verbinden.

Bei der Behandlung mit Natriumbisulfit wird er wie die meisten Azofarbstoffe in eine eigenthümliche labile Sulfosäure verwandelt, welcher nur eine schwache Färbung zukommt. Druckt man diese Verbindung mit Thonerdeacetat auf, so wird bei nachfolgendem Dämpfen diese Sulfosäure zerlegt, und der sich ausscheidende Farbstoff vereinigt sich mit der Thonerde zu einem festhaftenden Lack.

Das Azarin findet in der Kattundruckerei Verwendung, es erzeugt ein sehr schönes und waschechtes Roth, welches aber wegen

seiner geringen Lichtbeständigkeit mit dem Alizarin nicht concurriren kann.

Ein anderes Azarin wird durch Combination des diazotirten Diamido-Oxysulfobenzid's (Phenolsulfon's) mit β Naphtol dargestellt. Es kommt ebenfalls in Form der Bisulfitverbindung zur Verwendung.

Zu den Azofarbstoffen im weiteren Sinne gehört auch das sogenannte Azoxystilben, welches in Form seiner Sulfosäure die Baumwolle direkt im sauren Bade anfärbt.

Erhitzt man die Paranitrotoluolorthosulfosäure mit Alkalilauge, so entsteht ein gelber Farbstoff, welcher bei der Reduktion in Diamidostilbensulfosäure übergeht. Ob dieser Körper wirklich Azoxystilben ist, oder ob hier eine Ringbildung zwischen Methanrest und Azogruppe stattfindet, muss mit Hinblick auf die starken Farbstoffeigenschaften zweifelhaft bleiben (*78, 79*).

Der Körper hat unter dem Namen „Sonnengelb" technische Verwendung gefunden.

III. Oxychinone und Chinonoxime.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, zählen die Chinone, gleichviel ob die Chinongruppe in denselben die Ortho- oder die Parastellung einnimmt, zu den vorzüglichsten Chromogenen, welche durch Eintritt auxochromer Gruppen leicht in wirkliche Farbstoffe übergeführt werden. Da die Chinongruppe zu den säurebildenden Chromophoren gehört und einer eintretenden Hydroxylgruppe stark saure Eigenschaften verleiht, so tritt der Farbstoffcharakter namentlich bei den Oxychinonen stark zu Tage.

Sämmtliche Oxychinone sind gefärbt, bilden noch stärker gefärbte Salze und fixiren sich meist direkt auf der thierischen Faser, aber die so erhaltenen Färbungen sind schwach und für die Färbereipraxis ohne Bedeutung.

Die wahre Farbstoffnatur kommt erst in den Verbindungen einer Anzahl dieser Körper mit gewissen Metalloxyden zum Vorschein, mit andern Worten, die Oxychinone gehören zu den Beizenfarbstoffen und zeichnen sich durch die Eigenschaft aus, schön gefärbte, auf der Faser haftende Lacke zu bilden.

Es hat sich die interessante Thatsache herausgestellt, dass nur solchen Oxychinonen diese Eigenschaft zukommt, welche mindestens ein Hydroxyl in benachbarter Stellung zum Chinonsauerstoff enthalten, dass im Allgemeinen aber die Gegenwart zweier, gleichzeitig zu einander in Orthostellung befindlicher Hydroxyle nöthig ist (*32, 33*).

Alle übrigen Oxychinone bilden zwar gefärbte und häufig unlösliche Metallsalze, doch geht Letzteren die Eigenschaft, auf der Faser zu haften, völlig ab.

Alle Oxychinone der Benzolreihe enthalten mindestens ein Hydroxyl neben dem Chinonsauerstoff, und allen kommt, so weit sie untersucht sind, in stärkerem oder geringerem Maasse die Eigen-

schaft des Beizenfärbens zu. Das Tetroxychinon, die Rhodizonsäure (Dioxydichinoyl) und die Nitranilsäure (Dinitrodioxychinon) zeigen diese Eigenschaft in hohem Maasse, während sie bei dem Dioxychinon, sowie bei der Chlor- und Bromanilsäure nur schwach hervortritt.

Das Färbevermögen dieser Körper ist jedoch nur ein geringes und erst in der Naphtalinreihe finden wir in dem Naphtazarin, einem Dioxychinon unbekannter Constitution, einen Beizenfarbstoff von genügender Intensität und Beständigkeit. In ihrem Verhalten den Oxychinonen nahestehend sind die Chinonoxime. Hier zeigen nur die von den Orthochinonen sich ableitenden Körper dieser Klasse die Eigenschaft des Beizenfärbens.

Wird in einem Orthochinon das eine oder beide Chinonsauerstoffatome durch die Isonitrosogruppe NOH vertreten, so entstehen die Mono- oder Dioxime.

Beide zeigen die Eigenschaft, sich auf metallischen Beizen, namentlich auf Eisen- oder Kobaltoxyd zu fixiren. Am meisten ist dieselbe jedoch bei den Monoximen ausgeprägt, und die Letzteren haben deshalb seit einiger Zeit in der Färberei Verwendung gefunden.

Naphtazarin (Dioxynaphtochinon).

$C_{10}H_4O_2(OH)_2$.

Dieser Körper wurde im Jahre 1861 von Roussin dargestellt, und zuerst für Alizarin gehalten. Das Naphtazarin entsteht durch Erhitzen des α Dinitronaphtalins mit concentrirter Schwefelsäure und Eintragen von Zinkstücken in die erhitzte Lösung.

Es bildet im sublimirten Zustande braune, cantharidenglänzende Nadeln, welche sich wenig in Wasser, leicht mit rother Farbe in Alkohol und Eisessig lösen. In Alkalien löst es sich mit blauer, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe. Mit Natriumbisulfit geht es eine in Wasser leicht lösliche Verbindung ein. Das Naphtazarin gehört zu den vorzüglichen Beizenfarbstoffen. Es fixirt sich auf Thonerde mit violetter, auf Chromoxyd mit grauer Farbe.

Das Naphtazarin findet seit kurzer Zeit unter dem Namen „Alizaringrau" im Zeugdruck Verwendung und kommt in Form seiner löslichen Bisulfitverbindung in den Handel.

Letztere wird mit Chromacetat aufgedruckt. Durch Dämpfen wird die Bisulfitverbindung zersetzt und das ausgeschiedene Naphta-

zarin bildet mit dem gleichzeitig entstehenden Chromoxyd einen festhaftenden Lack.

Anthrachinonfarbstoffe.

Während das Anthrachinon selbst nur schwach gelblich gefärbt ist, besitzen alle Hydroxylderivate desselben eine mehr oder weniger ausgesprochene orangegelbe bis rothe Färbung. Die Lösungen ihrer Alkalisalze sind meist roth oder violett gefärbt. Obwohl einige derselben an und für sich Verwandtschaft zur thierischen Faser zeigen und sich nach Art der Säurefarbstoffe darauf fixiren, besitzt diese Färbung an sich keinen praktischen Werth.

Die Verwendbarkeit der Anthrachinonfarbstoffe beruht einzig und allein auf der Eigenschaft, sich mit Metalloxyden zu unlöslichen, auf der Faser haftenden Lacken zu vereinigen, deren Färbung je nach der Natur der Metalle erheblich variirt.

Man kann demnach die Metallverbindungen dieser Körper als ebensoviele verschiedene Farbstoffe betrachten.

Von den zahlreichen hydroxylirten Anthrachinonen zeigen nur diejenigen diese Eigenschaft, welche zwei Hydroxylgruppen in der Stellung 1 : 2 zu einer Carbonylgruppe des Anthrachinons enthalten. Mit anderen Worten: das Alizarin und seine Derivate. Da die übrigen Anthrachinonderivate sehr zahlreich sind, müssen wir uns hier auf die technisch wichtigen Körper beschränken.

Alizarin.

$C_{14}H_8O_4$ (*2*, *3*).

Das Alizarin ist einer der wenigen in der Natur vorkommenden Farbstoffe, welcher auf synthetischem Wege dargestellt wurde, und vielleicht der einzige, dessen künstliche Darstellung praktische Verwendung findet. Es findet sich, meist nicht frei sondern in Form eines Glucosids, der Ruberythrinsäure $C_{26}H_{28}O_{14}$ (*1*, *2*), im Krapp (der Wurzel von Rubia tinctorum), sowie in einigen anderen Pflanzen.

Die Ruberythrinsäure spaltet sich beim Kochen mit Säuren, sowie durch Gährung, in Glucose und Alizarin:

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2\,H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Das Alizarin bildet im krystallisirten Zustande rothbraune Nadeln, welche in Wasser fast unlöslich sind, sich spärlich in Al-

kohol, leichter in heissem Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Glycerin lösen. Es schmilzt bei 289—290° und sublimirt bei höherer Temperatur in schön rothen langen Nadeln. In Alkalilauge ist es mit violetter Farbe löslich. Kohlensäure fällt aus dieser Lösung meist die schwerlöslichen sauren Salze. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Phtalsäure, beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen. Mit Thonerde, Barium, Calcium, Eisen, sowie mit den meisten Erd- und Schwermetallen bildet das Alizarin sehr charakteristisch gefärbte unlösliche Lacke. Der rothe Thonerdelack und der schwärzlich violette Eisenlack sind namentlich für die Färberei von Wichtigkeit.

Das Alizarin enthält die beiden Hydroxylgruppen in benachbarter Stellung zu einer Carbonylgruppe des Anthrachinons, seine Constitution entspricht demnach der nachstehenden Formel (*4*):

CO OH
OH
CO

Die Hydroxylwasserstoffe des Alizarins lassen sich durch Alkohol und Säureradicale vertreten. Man erhält die Alkylderivate am einfachsten durch Erhitzen des Alizarins mit den betreffenden Jodiden bei Gegenwart von Alkalihydrat. Es sind auf diesem Wege sowohl Mono- als Biderivate dargestellt worden (*5*, *6*).

Essigsäureanhydrid bildet ein bei 160° schmelzendes Diacetylderivat (*7*). Bei Einwirkung von Chlor entsteht Monochloralizarin, bei Einwirkung von Antimonpentachlorid Dichlor- (*8*) und schliesslich Tetrachloralizarin. Auch die entsprechenden Bromderivate sind dargestellt worden (*8*, *9*, *10*).

Beim Erhitzen mit Ammoniak im geschlossenen Rohr entstehen zwei isomere Alizarinamide (Oxyamidoanthrachinone $C_{14}H_6O_2.OH.NH_2$). In vorwiegender Menge bildet sich die Metaamidoverbindung neben kleinen Mengen des Orthokörpers.

Auch Sulfosäuren des Alizarins sind dargestellt worden.

Künstlich ist es durch Schmelzen des Bibromanthrachinons, des Nitroanthrachinons und der Antrachinonsulfosäure mit Kali oder Natron (*3*), ausserdem noch durch Condensation von Phtalsäure mit Brenzcatechin (*4*), sowie durch Reduktion der Rufigallussäure (*13*)

dargestellt worden. Nur die Darstellung aus dem Anthrachinon hat technische Verwendung gefunden und hat im Laufe der letzten 15 Jahre die Anwendung des Krapp's in der Färberei fast verschwinden gemacht.

Die künstliche Darstellung des Alizarins wurde zuerst im Jahre 1869 von Gräbe und Liebermann ausgeführt.

Nachdem diese Chemiker schon früher die Bildung von Anthracen aus dem natürlichen Alizarin beim Glühen desselben mit Zinkstaub beobachtet, und dadurch diesen Körper als Derivat des Anthracens erkannt hatten, bemühten sie sich, umgekehrt das Alizarin aus dem Anthracen darzustellen. Sie erreichten dieses Ziel durch Schmelzen des Bibromanthrachinons mit Kali.

Noch in demselben Jahre entdeckten Gräbe und Liebermann im Verein mit Caro (*14*) die Bildung des Alizarins beim Verschmelzen der Anthrachinonsulfosäure mit Kali. Dieses Verfahren der Alizarindarstellung, welches im Princip das noch heute gebräuchliche ist, wurde fast gleichzeitig von H. Perkin (*15*) entdeckt.

Andere für die Darstellung des Körpers vorgeschlagene Methoden, z. B. durch Schmelzen von Bichloranthrachinon oder Nitroanthrachinon (*16*) mit Kali, haben keine praktische Bedeutung erlangt.

Lange Zeit war man der Ansicht, dass es die Anthrachinondisulfosäure sei, welche beim Verschmelzen in Alizarin übergehe. Diese Ansicht beruhte auf einem Irrthum, denn allein die Monosulfosäure bildet Alizarin, während die Disulfosäuren Isopurpurin und Flavopurpurin liefern. Es soll diese Thatsache bereits im Jahre 1871 einzelnen Technikern bekannt gewesen sein, doch gelangte sie erst im Jahre 1876 durch Perkin (*17*) an die Oeffentlichkeit.

Der Alizarinbildungsprocess aus der Anthrachinonsulfosäure scheint kein einheitlicher zu sein. Einerseits bildet sich zunächst Oxyanthrachinon, welches sich in der alkalischen Schmelze mit grosser Leichtigkeit zu Alizarin oxydirt. Andererseits wird aber auch Oxyanthrachinonsulfosäure gebildet, welche ihre Sulfogruppe gegen Hydroxyl austauscht. Ausserdem tritt häufig sogar Alizarinsulfosäure im Schmelzprocess auf. Es ist nicht ganz unwahrscheinlich, dass diese verschiedenen Processe durch die Existenz mehrerer isomerer Anthrachinonsulfosäuren veranlasst werden.

Für die Darstellung des Alizarins im Grossen wird zunächst ein möglichst reines Anthrachinon hergestellt. Zur Darstellung desselben oxydirt man allgemein das Anthracen mit Kaliumbichromat

und verdünnter Schwefelsäure. Man wendet meist 50procentiges Anthracen an, welches durch Sublimation mit überhitztem Wasserdampf in ein zartes Pulver übergeführt wurde.

Die Oxydation geschieht in verbleiten Holzgefässen, in welchen das Gemisch durch direkten Dampf erhitzt werden kann. Wurde möglichst reines Anthracen und ein nicht zu concentrirtes Oxydationsgemisch angewandt, so scheidet sich das Anthrachinon in Form eines zarten grauen Pulvers aus, welches durch Waschen von den anhängenden Salzen befreit wird. Man löst das getrocknete Rohanthrachinon in concentrirter Schwefelsäure, und erhält dasselbe durch Fällen mit Wasser im reineren Zustande. Durch Sublimation mit überhitztem Wasserdampf wird es weiter gereinigt.

Um es in die Monosulfosäure zu verwandeln, muss es mit ziemlich starker rauchender Schwefelsäure (von 30—40 % Anhydridgehalt) bei möglichst niedriger Temperatur behandelt werden.

Die Monosulfosäure lässt sich von den gleichzeitig gebildeten Disulfosäuren durch partielle Krystallisation der Natronsalze trennen. Beim Sättigen des Säuregemisches mit Soda scheidet sich das monosulfosaure Natronsalz zuerst aus. Gegenwärtig ist das Verfahren der Sulfonirung derart ausgebildet, dass man vorwiegend Monosulfosäure neben wenig Disulfosäure zu erzeugen im Stande ist.

Wie bereits oben bemerkt, findet im Schmelzprocess einerseits eine Substitution der Sulfogruppe durch Hydroxyl, andererseits eine direkte Oxydation statt.

Diese Oxydation wurde bei den älteren Alizarinprocessen durch den Luftsauerstoff bewirkt und geschah, wenn der Zutritt desselben ungenügend war, stets auf Kosten eines Theils der Substanz. Man bemühte sich deshalb, der Schmelze eine möglichst grosse Oberfläche zu geben, und nahm den Schmelzprocess in möglichst flachen Gefässen vor.

Seit etwa zehn Jahren ist dieses Verfahren verlassen. Man ersetzt jetzt die Wirkung der athmosphärischen Luft durch Hinzufügung eines Oxydationsmittels (Kaliumchlorat) und nimmt die Schmelze in geschlossenen Druckgefässen vor. Das Schmelzen unter Druck hat ausserdem den Vortheil, dass man die Temperatur beliebig reguliren kann, selbst wenn die Schmelze stark wasserhaltig ist, während dieselbe in offenen Gefässen eine grössere Concentration besitzen müsste, um die nöthige Temperatur zu erreichen. Der Alizarinschmelzprocess hat sich dadurch in ein Erhitzen mit sehr concentrirter Natronlauge, unter Druck, verwandelt.

Man bringt in einen mit Rührer versehenen horizontalen cylindrischen Eisenkessel 1 Theil anthrachinonmonosulfosaures Natron mit ca. 3 Theilen Natronhydrat, fügt eine gewisse Menge Wasser und chlorsaures Kali hinzu, und erhitzt mehrere Tage lang auf 180 bis 200°.

Die Schmelze wird darauf in Wasser gelöst, und das Alizarin durch Zersetzen der entstandenen Natriumverbindung mit Salzsäure gefällt. Man wäscht dasselbe gut aus und bringt es in Form einer 10 bis 20procentigen Paste in den Handel. Zur Beurtheilung des Werthes der Handelswaare bestimmt man den Trocken- und Aschengehalt und nimmt schliesslich eine Probefärbung damit vor.

Man unterscheidet blaustichiges und gelbstichiges Alizarin. Während ersteres ziemlich reines Alizarin ist, enthält letzteres die beiden Trioxyanthrachinone: Isopurpurin und Flavopurpurin. Das Alizarin fixirt sich zwar direkt auf Wolle, diese Färbung besitzt jedoch einen schwachen gelbrothen Ton, wie er den Lösungen des freien Alizarins eigen ist. Für die Färberei ist dieselbe ohne Werth, und das Alizarin kommt hier nur in Form seiner lebhaft gefärbten Lacke, namentlich des Thonerde- und Eisenlacks zur Verwendung. Seine Hauptanwendung findet es in der Baumwollfärberei und Druckerei, aber auch die Wollfärberei consumirt eine erhebliche Menge davon.

Je nach der Natur der Metalle, welche als Beizen dienen, erzeugt das Alizarin ganz verschiedene Töne. In der Färberei und Druckerei benutzt man fast ausschliesslich den schön rothen Thonerdelack und den schwärzlich violetten Eisenlack, welch letzterer bei genügender Intensität fast schwarz erscheint. Seltener kommt der Chromlack zur Verwendung.

Um Alizarin auf Baumwolle zu färben, wird diese mit den betreffenden Metalloxyden imprägnirt. Man suspendirt das Alizarin möglichst fein in Wasser und erhitzt das Bad mit dem hineingebrachten Stoff allmählich bis zum Sieden. Obwohl das Alizarin in Wasser nur spurenweise löslich ist, genügt diese Löslichkeit doch, um die Vereinigung desselben mit dem auf der Faser haftenden Metalloxyd zu vermitteln. Für die Probefärbung mit Alizarin findet man Kattunmuster im Handel, auf welche Streifen von Thonerde, Eisenoxyd, sowie einem Gemenge Beider, in verschiedener Intensität aufgedruckt sind. In einem Alizarinbad erhält man auf einem solchen Stoff gleichzeitig verschiedene Nüancen.

Für den Zeugdruck wird die Alizarinpaste mit Aluminium- oder

Eisenacetat gemischt und aufgedruckt. Die Lackbildung geht alsdann erst bei dem nachfolgenden Dämpfen, welches die Acetate zersetzt, vor sich.

In der Alizarinfärberei werden eine grosse Anzahl von oft rein empirischen Handgriffen benutzt, namentlich in der Türkischrothfärberei. Man erhält z. B. lebhaft scharlachrothe Töne (Türkischroth) auf Thonerdebeize nur mit Hilfe von Oelbeizen. Diese wurden früher in Form eines sehr sauren Olivenöls (Tournantöl) angewendet. Heut zu Tage benutzt man ausschliesslich das unter dem Namen Türkischrothöl in den Handel kommende ricinusölsaure Ammoniak. Man erhält dieses Produkt durch Behandeln des Ricinusöls mit Schwefelsäure und neutralisirender ausgeschiedener Oelsäure mit Ammoniak.

Vermuthlich geht die Thonerde Doppelverbindungen ein, welche einerseits Fettsäuren, andererseits Alizarin enthalten, und denen eine lebhafter rothe Farbe zukommt, als den reinen Alizarinlacken. Die Türkischrothfärberei ist ein sehr complicirter Process, bei welchem Kuhkothbäder und ähnliche Manipulationen von bis jetzt noch nicht völlig aufgeklärter Wirkung zur Anwendung kommen.

Wolle wird für die Alizarinfärberei ebenfalls mit Thonerde gebeizt. Man erreicht dieses meist durch Ansieden in einem Bad von Alaun und Weinstein. Auch Chrombeizen finden auf Wolle, zur Erzeugung brauner Töne, Verwendung.

Die mit Alizarin erzeugten Färbungen zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus. Sie widerstehen sowohl der Seife, als der Behandlung mit Chlorkalk, und sind fast unempfindlich gegen das Licht.

Nitroalizarin (*18*, *19*)

$C_{14} H_7 (NO_2) O_4$.

Nur die β Verbindung (von der Stellung $OH . OH . NO_2 = 1:2:3$) ist von technischer Bedeutung. Sie entsteht durch Behandlung des Alizarins (in Ligroin oder Nitrobenzol suspendirt) mit Untersalpetersäure, sowie durch vorsichtiges Nitriren des Alizarins mit Salpetersäure in Eisessiglösung.

Das reine β Nitroalizarin bildet orangegelbe, bei 244° unter Zersetzung schmelzende Nadeln (*19*). Es sublimirt unter theilweiser Zersetzung in gelben Blättchen. Löslich in Benzol und Eisessig. In Alkalilauge löst es sich mit purpurrother Farbe. Der violette Kalklack wird durch Kohlensäure nicht zerlegt (Unterschied vom Alizarin). Es bildet ein bei 218° schmelzendes Diacetat (*19*).

Das Nitroalizarin erzeugt auf Thonerdebeize Orange, auf Eisenbeize ein rothes Violett.

Es findet unter dem Namen „Alizarinorange“ Verwendung in Färberei und Druckerei, und kommt als Paste in den Handel.

Hauptsächlich aber dient es zur Herstellung des Alizarinblaus (siehe unten).

Trioxyanthrachinone

$C_{14}H_5(OH)_3O_2$.

A. **Purpurin** (Stellung 1:2:4).

Das Purpurin findet sich als Begleiter des Alizarins in der Krappwurzel (*20*), vermuthlich wie dieses in Form eines Glucosids. Künstlich ist es aus dem Alizarin durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Braunstein (*21*) oder Arsensäure, sowie durch Schmelzen einer Alizarinsulfosäure (der sogenannten Alizarinpurpursulfosäure) mit Kali (*11*) dargestellt worden.

Das Purpurin bildet lange orangegelbe Nadeln, welche 1 H_2O enthalten. Es löst sich ziemlich leicht in Alkohol, ebenso in Aether, Eisessig und Benzol. Auch in Wasser ist es viel löslicher als Alizarin. Bei 100° verliert es das Wasser und sublimirt bei verhältnissmässig niedriger Temperatur. Schmelzpunkt 253°.

Die alkalische Lösung des Purpurins ist rothviolett und wird an Luft und Licht sehr schnell gebleicht. Die Gegenwart gewisser Metalloxyde hat einen charakteristischen Einfluss auf das Absorptionsspectrum der Purpurinlösungen, und dieses kann deshalb zum Nachweis von Thonerde und Magnesia benutzt werden (*22*, *23*). Das Purpurin löst sich in siedender Alaunlösung zu einer gelbroth fluorescirenden Flüssigkeit und scheidet sich daraus beim Erkalten wieder ab. Da das Alizarin in Alaunlösung fast unlöslich ist, benutzt man dieses Verhalten zur Trennung beider Körper. Obwohl eine Lösung von Purpurin in wässerigen Alkalien wird am Licht rasch gebleicht wird, ist der Purpurinthonerdelack doch vollkommen lichtbeständig.

Das Purpurin erzeugt auf Thonerdebeize ein schönes Scharlachroth, welches viel gelbstichiger ist als das mit Alizarin erhaltene, da es aber viel höher im Preise steht, als das Isopurpurin, findet es nur beschränkte technische Verwendung.

B. Isopurpurin (Anthrapurpurin) (*24*, *25*, *26*).

Das Isopurpurin entsteht durch Verschmelzen der β Anthrachinondisulfosäure, wobei vermuthlich die dem Alizarin isomere Isoanthraflavinsäure als Durchgangsprodukt auftritt (*26*).

Es bildet orangefarbene, in heissem Alkohol leichtlösliche, in Benzol unlösliche Nadeln, welche oberhalb 330° schmelzen (*25*).

Bei der Oxydation liefert es keine Phtalsäure, hat also vermuthlich eine Hydroxylgruppe im andern Benzolkern stehen.

Das Isopurpurin bildet den Hauptbestandtheil des unter der Bezeichnung „Alizarin für Roth“ in den Handel kommenden Produktes. Es erzeugt auf Thonerdebeize ein schönes Scharlachroth. Der Eisenlack ist grauviolett und von geringem Werth.

C. Flavopurpurin (*26*, *27*).

Entsteht durch Schmelzen der α Anthrachinondisulfosäure mit Natronhydrat und Kaliumchlorat. Bei diesem Process tritt die dem Alizarin isomere Anthraflavinsäure als Zwischenprodukt auf.

Das Flavopurpurin bildet goldgelbe, oberhalb 330° schmelzende, in Alkohol leichtlösliche Nadeln.

Natronlauge löst es mit purpurrother, Ammoniak und Soda mit gelbrother Farbe.

Das Flavopurpurin erzeugt auf Thonerdebeize ein noch gelbstichigeres Roth als das Isopurpurin.

Es findet hauptsächlich in der Druckerei Verwendung, während sich die Anwendung des Isopurpurins mehr auf die Färberei erstreckt.

Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure kommen, namentlich bei schlecht geleiteten Schmelzen, zuweilen als Begleiter der Vorigen in den käuflichen Produkten vor, sind jedoch für die Farbenindustrie gänzlich werthlos.

Isopurpurin und Flavopurpurin sind Hydroxylderivate des Alizarins, welche das dritte Hydroxyl im zweiten Benzolkern enthalten.

D. Anthragallol.

Dieses Trioxyanthrachinon, welches nicht aus dem Anthracen, sondern durch Condensation der Gallussäure mit Benzoësäure dargestellt wird, enthält die drei Hydroxylgruppen in benachbarter Stellung (1:2:3).

Man erhält das Anthragallol durch Erhitzen gleicher Moleküle Benzoësäure und Gallussäure mit concentrirter Schwefelsäure.

Die Reaktion entspricht dem Schema:

Benzoësäure. Gallussäure. $=$ Anthragallol. $+ 2\,H_2O$.

Das Anthragallol besitzt eine braune Farbe und erzeugt auf Thonerde und Chromoxyd braune Nüancen. Ein Gemisch desselben mit mehr oder weniger Rufigallussäure kommt unter dem Namen „Alizarinbraun" zur technischen Verwendung.

Das unter dem Namen „Rufigallussäure" bekannte Hexaoxyanthrachinon entsteht durch eine analoge Condensation aus zwei Molekülen Gallussäure und gehört ebenfalls zu den beizenfärbenden Anthrachinonderivaten.

Alizarinblau (*28*, *29*, *30*).

Erhitzt man β Nitroalizarin mit Glycerin und Schwefelsäure, so bildet sich ein eigenthümlicher blauer Farbstoff, welcher einerseits die den Alizarinfarbstoffen eigenthümliche Eigenschaft, Lacke zu bilden, andererseits aber den Charakter einer schwachen Base besitzt. Die Entdeckung des Alizarinblaus durch Prud'homme (*28*) und die von Gräbe (*29*) unternommene Feststellung seiner Constitution gaben die Veranlassung zu der von Skraup ausgeführten Synthese des Chinolins aus Glycerin, Nitrobenzol und Anilin.

Das Alizarinblau besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_9NO_4$ und steht in denselben Beziehungen zum Alizarin, wie das Chinolin zum Benzol. Es kommt ihm demnach die Constitutionsformel:

zu (*29*).

Im reinen Zustande (aus Benzol krystallisirt) bildet es bräunlich violette, in Wasser unlösliche, in Aether und Alkohol schwer lösliche Nadeln. Es schmilzt bei 270° und sublimirt, orangegelbe Dämpfe bildend. In Alkalien löst es sich mit blauer Farbe, den Alkaliüberschuss färbt die Lösung grün. Mit Säuren bildet es röthlich gefärbte, durch Wasser zerlegbare Salze.

Bei der Destillation mit Zinkstaub bildet das Alizarinblau Anthrachinolin: $C_{17} H_{11} N$ (*29*).

Das Alizarinblau bildet namentlich mit Chromoxyd einen beständigen indigblauen Lack.

Gegenwärtig kommt es hauptsächlich in Form seiner Natriumbisulfitverbindung zur Verwendung. Letztere bildet den wesentlichen Bestandtheil des unter dem Namen Alizarinblau S (*31*) in den Handel kommenden Produkts. Diese Verbindung ist farblos und zerfällt beim Erhitzen unter Abscheidung von Alizarinblau. Man druckt dieselbe mit Chromacetat auf, und erhält durch Dämpfen den Chromlack des Alizarinblaus, welcher sich auf der Faser fixirt. Die Bisulfitverbindung des Alizarinblaus lässt sich aus ihren Lösungen durch Kochsalz krystallinisch abscheiden, und kommt in Form eines bräunlichen, in Wasser leicht löslichen Pulvers in den Handel.

Styrogallol $C_{16} H_8 O_5$ (*36, 37*).

Dieser Körper entsteht durch Erhitzen von Gallussäure mit Zimmtsäure in schwefelsaurer Lösung auf 55°. Das Styrogallol bildet hellgelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Eisessig und Anilin schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 350°.

In Alkalien löst es sich mit grüner, beim Erwärmen durch Violett in Roth übergehender Farbe. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelbroth.

Das Styrogallol ist vermuthlich ein Dioxyanthracumarin.

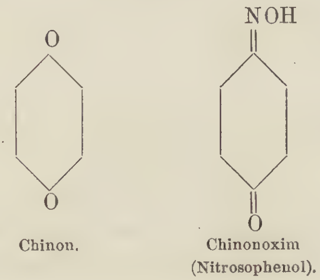
Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bildet es ein bei 260° schmelzendes Diacetylderivat.

Auf Thonerdebeize erzeugt es orangegelbe, dem Nitroalizarin ähnliche Töne. Es scheint bisher, wegen seines hohen Preises, keine technische Verwendung gefunden zu haben.

Chinonoxime.

Durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenole entstehen Körper, welche man früher als Nitrosophenole bezeichnet hat.

Die Thatsache, dass diese Verbindungen sich auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinone erhalten lassen, vor allem aber ihr Uebergang in Dioxime bei weiterer Behandlung mit demselben Reagens, spricht dafür, dass sie viel eher als Oxime der Chinone, d. h. als Chinone aufgefasst werden müssen, in denen ein Sauerstoffatom durch die zweiwerthige Gruppe $= N - OH$ vertreten ist.



Chinon. Chinonoxim (Nitrosophenol).

Die Chinonoxime sind, analog den Chinonen, meist gelb gefärbt, besitzen jedoch an sich nur ein geringes Färbevermögen. Diejenigen unter diesen Verbindungen, welche sich von Orthochinonen ableiten, besitzen jedoch, analog gewissen Oxychinonen, die Eigenschaft sich mit Metalloxyden (namentlich Eisen und Kobalt) zu stark gefärbten, auf der Faser haftenden Lacken zu verbinden.

Wir gehen hier nur auf die letztere Kategorie der Chinonoxime ein, von denen einige als Beizenfarbstoffe eine gewisse Bedeutung erlangt haben.

Dinitrosoresorcin (Dichinoyldioxim) (*32*).

$C_6H_2O_2(NOH)_2$.

Diese Verbindung entsteht durch Behandlung einer wässerigen Resorcinlösung mit salpetriger Säure (in Form von Natriumnitrit und Schwefelsäure). Das Dinitrosoresorcin krystallisirt aus Alkohol in Form von gelbbraunen Blättchen, welche bei 115° verpuffen. Es ist eine ziemlich starke zweibasische Säure und bildet mit Alkalien leicht lösliche Salze.

Dem Dinitrosoresorcin kommt vermuthlich die Constitutionsformel:

O
NOH
O
NOH

zu (*33*).

Das Dinitrosoresorcin bildet namentlich mit Eisenoxyd einen intensiv dunkelgrün gefärbten Lack, und färbt deshalb mit Eisenbeize präparirte Baumwolle an. Es findet seit einiger Zeit unter dem Namen „Echtgrün“ Verwendung in der Baumwollfärberei.

Naphtochinonoxime (*34*).

$C_{10}H_6.O.NOH.$

Vom βNaphtochinon leiten sich zwei Oxime ab, welche beide zum Unterschied von dem Oxim des αNaphtochinons (αNitroso-αNaphtol) die Eigenschaft des Beizenfärbens zeigen.

NOH
O

αNitroso-βNaphtol:

entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf βNaphtol, während sich aus αNaphtol unter gleichen Bedingungen das βNitroso-αNaphtol:

O
NOH

neben der $\alpha\alpha$Verbindung bildet.

Beide Körper verbinden sich mit Eisenoxyd zu dunkelgrün gefärbten Lacken. Der Kobaltlack ist intensiv dunkelroth gefärbt.

Eine Verwendung in der Färberei haben die Nitrosonaphtole als solche nicht gefunden, wohl aber kommt eine Sulfosäure der

$\alpha\beta$Verbindung in Form ihrer Eisenverbindung unter dem Namen „Naphtolgrün“ zur Verwendung (*38*, *39*).

Diese Sulfosäure entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Schäffer'sche βNaphtolmonosulfosäure. Die Eisenverbindung dieser Säure ist in Wasser löslich, fixirt sich jedoch nach Art der sauren Farbstoffe direkt auf der thierischen Faser.

Das Naphtolgrün hat in der Wollfärberei Verwendung gefunden.

IV. Ketonimide und Hydrazide.

Diese Körper, von denen bis jetzt nur vereinzelte als Farbstoffe Verwendung gefunden haben, leiten sich von Derivaten der einfachen Ketone in derselben Weise ab, wie die Chinonimide und Chinonhydrazide von den Doppelketonen (Chinonen); das Chromophor befindet sich hier im Gegensatz zu jenen in einer offenen Kohlenstoffkette und bedarf, weil seine Wirkung nur eine schwache ist, starker salzbildender Gruppen zur Entwickelung des Farbstoffcharakters. Die Färbung ist stets eine gelbe. Wie bereits in der Einleitung bemerkt, wirkt die Gruppe CO, wenn sie ausserhalb des geschlossenen Ringes steht, kaum als Chromophor, sie wird nur zu einem solchen, wenn der Sauerstoff durch Schwefel oder durch stickstoffhaltige Gruppen vertreten wird.

Die Derivate des Benzophenons sind, soweit bekannt, sämmtlich ungefärbt. Vom Thiobenzophenon dagegen kennen wir gefärbte Derivate. Das Tetramethyldiamidothiobenzophenon (*3*):

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\,NC_6\,H_4 \\ (CH_3)_2\,NC_6\,H_4\end{matrix}\!\!>\!CS$$

ist intensiv gelbroth gefärbt, obwohl kein wirklicher Farbstoff.

Ersetzt man hier den Schwefel durch die Imidgruppe NH, so erhält man das Auramin, welches, nebst seinen Derivaten, der einzig bekannte Repräsentant der Ketonimidfarbstoffe ist.

Als Ausgangsprodukt für die Darstellung des Auramins dient meistens das Tetramethyldiamidobenzophenon

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\,NC_6\,H_4 \\ (CH_3)_2\,NC_6\,H_4\end{matrix}\!\!>\!CO.$$

Diese Base wurde bereits im Jahre 1876 von Michler (*2*) dargestellt und ist neuerdings auch das Ausgangsmaterial für wichtige Triphenylmethanfarbstoffe geworden.

Das Tetramethyldiamidobenzophenon bildet sich durch Ein-

wirkung von Chlorkohlenoxyd $COCl_2$, sowie von gechlortem Chlorameisensäureäther auf Dimethylanilin.

Das analoge, bereits oben erwähnte, Thioketon, entsteht in ähnlicher Weise durch Einwirkung des Kohlenstoffsulfochlorids, $CSCl_2$ auf Dimethylanilin, kann aber auch aus dem entsprechenden Sauerstoffketon durch Behandeln mit Schwefelphosphor gewonnen werden. Es ist Letzterem in seinen Reaktionen und seiner Wirkungsweise ähnlich (*3*).

Durch Einwirkung von nascentem Wasserstoff geht das Tetramethyldiamidobenzophenon in das entsprechende Benzhydrol (*1*):

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N.C_6H_4 \\ (CH_3)_2N.C_6H_4\end{matrix} > C < \begin{matrix}OH \\ H\end{matrix}$$

über, die sich mit Säuren zu schön blau gefärbten Salzen verbindet, welche, wie die Farbstoffe der Rosanilinreihe, durch einen Säureüberschuss entfärbt werden.

Es ist wahrscheinlich, dass der Körper in diesen gefärbten Salzen, ähnlich den Rosanilinfarbstoffen, als Anhydrid existirt, und dass dem Chlorhydrat z. B. die Constitution:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N - C_6H_4 \\ (CH_3)_2N - C_6H_4 \\ Cl|\underline{\qquad\qquad}|\end{matrix} > C - H$$

zukommt.

Das aus dem Tetramethyldiamidobenzophenon mit Chlorphosphor entstehende Chlorid besitzt eine intensiv blaue Färbung und ist vermuthlich nicht das einfache Ketonchlorid:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N\,C_6H_4 \\ (CH_3)_2N\,C_6H_4\end{matrix} > C = Cl_2$$

sondern besitzt die Constitution:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N\,C_6H_4 \\ (CH_3)_2N\,C_6H_4 \\ | \diagdown\underline{\qquad\qquad}| \\ Cl\end{matrix} > C - Cl$$

Auramin $C_{17}H_{21}N_3$ (*1, 4, 5, 7*).

Dieser gleichzeitig von A. Kern und H. Caro entdeckte Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Tetramethyldiamidobenzophenon, und wird am besten durch Zusammenschmelzen dieser Base mit Salmiak dargestellt.

Die Reaktion geht nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{20}N_2O + H_3N = C_{17}H_{21}N_3 + H_2O$$

vor sich.

Das Aurmin kommt in Form seines Chlorhydrats: $C_{17}H_{21}N_3HCl$ in den Handel. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in schön goldgelben Blättchen.

Es wird schon durch anhaltendes Kochen mit Wasser, leichter bei Gegenwart von freier Salzsäure in Tetramethyldiamidobenzophenon und Ammoniak gespalten.

Alkalien fällen aus dem Chlorhydrat die Base, welche aus Benzol in fast farblosen, sich jedoch allmählich gelb färbenden Blättchen krystallisirt.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{21}N_3HCl)_2PtCl_4$, orangerother Niederschlag.

Pikrat, $C_{17}H_{21}N_3 . C_6H_2(NO_2)_2OH$, gelbe schwerlösliche Blättchen.

Oxalat, $(C_{17}H_{21}N_3)_2C_2H_2O_4$ in Wasser schwerlösliche gelbe Nadeln.

Leukoauramin, (7) $C_{17}H_{23}N_3$, entsteht durch Reduktion des Auramins in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam. Der Körper bildet farblose, bei 135° schmelzende Krystalle, die sich in Eisessig mit blauer Farbe lösen (siehe unten).

Phenylauramin und Tolylauramin entstehen durch Einwirkung von Anilin und Toluidin sowohl aus Auramin als auch aus Tetramethyldiamidobenzophenon.

Das Auramin muss als Imid des Tetramethyldiamidobenzophenons angesehen werden, und ihm demgemäss die Constitutionsformel:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4 \\ (CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix} \!\!> C = NH$$

zuertheilt werden.

Dass hier nicht eine ähnliche ringförmige Bindung, wie sie in dem Dimethyltetramidobenzhydrol angenommen wurde, vorliegt, beweist der Mangel der Base an Constitutionswasser.

Ferner spricht die Färbung dafür, welche beim Auramin, wie in den einfachst constituirten Farbstoffen gelb, bei den Benzhydrolen jedoch, analog den Triphenylmethanfarbstoffen, blau ist.

In dem blauen Salz, welches das Leukoauramin mit Essigsäure bildet, findet andrerseits vermuthlich wieder eine Ringschliessung statt, welche Gräbe durch die Formel:

$$H_2N - C <\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N = (CH_3)_2 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad H \end{matrix}$$

ausdrückt.

Es liesse sich gegen diese Formel der Einwand erheben, dass fünfwerthig gebundene Stickstoffatome bis jetzt nur in Verbindung mit einem Säureradikal oder Hydroxyl bekannt sind.

Das Auramin und seine Derivate sind die einzigen bis jetzt bekannten Farbstoffe aus der Klasse der einfachen Ketonimide. Das Chromophor $C = NH$ steht hier, im Gegensatz zu den Rosanilinfarbstoffen, in offener Kette, und es stellt sich gewissermassen den Hydraziden (wie dem Tartrazin) zur Seite, welchem ebenfalls die gelbe Färbung zukommt.

Das Auramin ist einer der wenigen basischen gelben Farbstoffe und hat, vermöge seiner Eigenschaft sich auf Tanninbeize zu fixiren, eine hohe Bedeutung für die Baumwollfärberei und Druckerei erlangt.

Seine Nüance ist ein reines Gelb.

Seine Substitutionsprodukte (z. B. Phenylauramin) zeigen meist eine bräunliche Nüance und sind nicht zur technischen Verwendung gekommen.

Phenylhydrazide.

Das Phenylhydrazin reagirt auf die meisten Körper, welche die Gruppe CO enthalten, in der Weise, dass das Sauerstoffatom mit zwei an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatomen ausgeschieden wird und dafür der Rest des Phenylhydrazins eintritt.

Offenbar sind es hier die zwei Wasserstoffatome der Amidogruppe, welche ausgeschieden werden, und die Hydrazide enthalten deshalb den Rest $C = N - NH C_6 H_5$.

Die Thatsache, dass die Hydrazide einiger aromatischen Chinone mit den aus Phenolen und Diazoverbindungen entstehenden Oxyazoverbindungen identisch sind, lässt auf nahe Beziehungen zwischen Azokörpern und Hydraziden schliessen.

In der That zeigen alle gefärbten Hydrazide mit den Azokörpern viel Aehnlichkeit, und sind vielleicht mit diesen identisch.

Beide Körperklassen werden u. A. durch Reduktion in derselben Weise gespalten. Die Hydrazingruppe wird dabei wie die Azogruppe in zwei Amidogruppen gespalten, von denen die eine an der Phenylgruppe, die andere an dem ursprünglichen Ketonkohlenstoff gebunden bleibt.

Die Färbung der bekannten Hydrazide ist wie die der einfachsten Azokörper gelb oder orange.

Tartrazin.

Dieser in letzter Zeit zur technischen Verwendung gekommene Farbstoff wird durch Einwirkung von Phenylhydrazinsulfosäure auf Dioxyweinsäure dargestellt.

Diese Säure, welcher im wasserhaltigen Zustande die Formel:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C{<}^{OH}_{OH} \\ | \\ C{<}^{OH}_{OH} \\ | \\ COOH \end{array}$$

zukommt, muss als Hydrat der Ketonsäure:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array}$$

aufgefasst werden. Als solche reagirt sie auf Hydrazine, und zwar ist sie im Stande zwei Moleküle derselben aufzunehmen.

Das Einwirkungsprodukt von 2 Mol. Phenylhydrazin besitzt eine schöne gelbe Färbung, ist jedoch seiner Schwerlöslichkeit wegen als Farbstoff unbrauchbar. Durch Einführung von Sulfogruppen entsteht jedoch ein werthvoller gelber Farbstoff.

Für die Darstellung der unter dem Namen „Tartrazin“ zur Verwendung kommenden Sulfosäure lässt man 2 Moleküle Phenylhydrazinsulfosäure (aus Sulfanilsäure bereitet) auf 1 Mol. dioxyweinsaures Natron in salzsaurer Lösung einwirken. Dem Tartrazin kommt wohl ohne Zweifel die Constitution:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C = N - NHC_6H_4SO_3H \\ | \\ C = N - NHC_6H_4SO_3H \\ | \\ COOH \end{array}$$

zu.

Das Tartrazin bildet in Form des Natriumsalzes ein schön orangegelbes krystallinisches Pulver.

Auf der thierischen Faser erzeugt es im sauren Bade ein schönes Goldgelb, welches namentlich wegen seiner grossen Lichtbeständigkeit und Walkechtheit geschätzt ist. Es findet hauptsächlich in der Wollfärberei Verwendung.

Bei Anwendung höher constituirter Hydrazine zieht sich die Färbung mehr ins Röthliche.

V. Triphenylmethanfarbstoffe.

Das Triphenylmethan ist sammt seinen Analogen als Muttersubstanz einer Reihe von Farbstoffen anzusehen, von denen eine bedeutende Anzahl grosse technische Wichtigkeit erlangt haben.

Führt man in das Triphenylmethan Amidogruppen oder Hydroxyle in bestimmter Stellung ein, so entstehen Verbindungen, welche, an sich ungefärbt, als Leukokörper solcher Farbstoffe angesehen werden müssen.

Treten z. B. drei Amidogruppen, in Parastellung zum Methanrest, in die drei Benzolkerne ein, so entsteht die unter dem Namen Paraleukanilin bekannte Substanz:

$$\begin{array}{l} H_2N\,C_6H_4 \\ H_2N\,C_6H_4 \end{array} \!\!> \begin{array}{c} C - C_6H_4NH_2 \\ | \\ H \end{array}$$

Oxydirt man diesen Körper, so werden zwei Wasserstoffatome abgespalten, und es findet eine Condensation zwischen dem Stickstoff einer Amidogruppe und dem Methankohlenstoff statt (vergl. Einleitung). Es entsteht das Pararosanilin

$$\begin{array}{l} H_2N\,C_6H_4 \\ H_2N\,C_6H_4 \end{array} \!\!> C < \begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ NH \end{array} .$$

Dieser Körper besteht nur in Form seiner Salze, in Freiheit gesetzt, addirt er Wasser und geht in das ungefärbte Triamidotriphenylcarbinol

$$\begin{array}{l} H_2N\,C_6H_4 \\ H_2N\,C_6H_4 \end{array} \!\!> \begin{array}{c} C - C_6H_4NH_2 \\ | \\ OH \end{array}$$

über.

Ein solcher Uebergang in farblose Carbinolderivate findet bei sämmtlichen basischen Triphenylmethanfarbstoffen statt, und jene werden daher, nicht ganz correct, meistens als die Basen der Farbstoffsalze angesehen. In Wahrheit besitzen beide Körperklassen jedoch eine ganz verschiedene Constitution, denn während in den

Farbstoffen eine Ringschliessung angenommen werden muss, ist diese in den Carbinolkörpern gelöst. In den Phenylmethanfarbstoffen muss das kohlenstoffhaltige Chromophor $\equiv C - NH -$ oder $\equiv C - O -$ angenommen werden, welches meist mehrere Kerne aneinander kettet, dabei aber in den meisten Fällen in einem Kern zwei Parastellen besetzt. So muss man im Pararosanilin eine Gruppe:

annehmen, und auch hier ist daher eine gewisse Analogie mit den Chinonen nicht zu verkennen. Das im Chromophor enthaltene Imid muss gleichzeitig als salzbildende Gruppe der basischen Farbstoffe angesehen werden und scheint auch die Vereinigung mit der Faser zu vermitteln. Bringt man z. B. eine der ungefärbten Carbinolbasen mit der thierischen Faser in Berührung, so wird diese gerade so gefärbt, wie mit den Farbstoffsalzen. Es scheint demnach eine salzartige Verbindung zu entstehen, in welcher die Faser der Imidgruppe gegenüber die Rolle einer Säure spielt.

Weitere in den Körpern enthaltene Amidogruppen machen ihren basischen Charakter meist nur concentrirten Säuren oder Halogenalkylen gegenüber geltend, verstärken jedoch denjenigen der Imidgruppe. Die Salzbildung in diesen Gruppen bewirkt fast immer eine auffallende Veränderung des Farbstoffcharakters.

Basische Phenylmethanfarbstoffe bilden meistens Sulfosäuren. Letztere besitzen zum grössten Theil den Charakter von Säurefarbstoffen und zeigen im freien Zustande oder in Form ihrer sauren Salze die Färbung der ursprünglichen Farbstoffe. Ihre neutralen Alkalisalze sind ungefärbt, scheinen mithin Carbinolverbindungen zu sein.

Der Uebergang der basischen Carbinolderivate in die Farbstoffe ist meist ein allmählicher, und man kann häufig zunächst die Bildung farbloser Salze der ersteren Körper constatiren. Das Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol (die Base des Malachitgrüns) löst sich

z. B. fast farblos in verdünnter Essigsäure, und erst beim Erwärmen oder bei längerem Stehen tritt die Farbstoffbildung ein.

Triphenylmethanfarbstoffe sind auf sehr verschiedenen Wegen dargestellt worden.

Die substituirten Benzophenone condensiren sich z. B. mit tertiären Basen unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel zu Triphenylmethanderivaten:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4 \\ (CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix} > CO + C_6H_5N(CH_3)_2 + HCl$$

Tetramethyldiamidobenzophenon. Dimethylanilin.

$$= \begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4 \\ (CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix} > C - C_6H_4N(CH_3)_2 + H_2O.$$
(mit Cl am Stickstoff und Brücke zum C)

Cl Hexamethylrosanilin.

In ganz ähnlicher Weise reagirt das aus dem Tetramethyldiamidobenzophenon entstehende Chlorid. Dieser Körper, welchem eine blaue Färbung zukommt, gehört vermuthlich zu den dem Rosanilin analogen Diphenylmethanfarbstoffen und es kommt ihm die Constitution:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4 \\ (CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix} > C - Cl \text{ zu.}$$

Cl

Das Benzhydrol, welches durch Reduktion des Tetramethyldiamidobenzophenons entsteht (vergl. S. 83) und welches ebenfalls in Form seiner Salze einen Farbstoffcharakter besitzt, reagirt gleichfalls mit grosser Leichtigkeit auf Amine.

Bei dieser Reaktion entstehen jedoch keine Farbstoffe, sondern die Leukobasen derselben.

$$\begin{matrix}(CH_3)N.C_6H_4 \\ (CH_3)N.C_6H_4\end{matrix} > C < \begin{matrix}H \\ OH\end{matrix} + C_6H_5N(CH_3)_2$$

Tetramethyldiamidobenzhydrol. Dimethylanilin.

$$= \begin{matrix}(CH_3)_2N.C_6H_4 \\ (CH_3)_2N.C_6H_4\end{matrix} > \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} - C_6H_4N(CH_3)_2 + H_2O.$$

Hexamethylparaleukanilin.

Triphenylmethanfarbstoffe entstehen ferner, wenn primäre, secundäre oder tertiäre Monamine, welche Methylgruppen am Kohlenstoff oder am Stickstoff enthalten, oxydirt werden (Rosanilin, Methylviolett), ferner durch Behandlung methylfreier Benzolderivate mit Substanzen, welche einerseits wasserstoffentziehend, andererseits kohlenstoffabgebend wirken, wie Kohlenstoffchlorid, Oxalsäure oder Jodoform

(Rosolsäure, Diphenylaminblau). Sie können ferner durch direkte Einführung von Amidogruppen in das Triphenylmethan, sowie durch Condensation aromatischer Basen und Phenole mit den im Methanrest gechlorten Toluolderivaten oder mit aromatischen Aldehyden dargestellt werden. Hierbei entstehen in den meisten Fällen zunächst Leukoverbindungen, welche durch Oxydation in Farbstoffe übergehen. Eine eigenthümliche Klasse von Triphenylmethanfarbstoffen, die Phtaleïne, werden durch Condensation des Phtalsäureanhydrids mit Phenolen erhalten.

A. Rosanilinfarbstoffe.

Als Rosanilinfarbstoffe im weiteren Sinne müssen alle vom Triphenylmethan und seinen Analogen abgeleiteten basischen Farbstoffe angesehen werden. Wie oben bemerkt, existiren dieselben nur in Form ihrer Salze als Farbstoffe, während die sogenannten freien Basen farblose Carbinolderivate sind. Da es an einer passenden Nomenklatur für die eigentlichen Farbstoffe fehlt und das Rosanilin z. B. meist als Triamidotriphenylcarbinol bezeichnet wird, so haben wir hier diese Bezeichnung meistens beibehalten, obwohl, wie schon in der Einleitung bemerkt, die Carbinolbasen mit den eigentlichen Farbstoffen in Bezug auf die Constitution kaum etwas zu thun haben.

Die einfachsten stickstoffhaltigen Triphenylmethanfarbstoffe leiten sich vom Diamidotriphenylmethan ab.

Das Diamidotriphenylmethan bildet bei der Oxydation einen violetten Farbstoff, welcher bis jetzt noch nicht näher studirt wurde (*2*). Vermuthlich gehört derselbe in die Reihe der hier in Frage kommenden Körper und besitzt die Constitution

$$C_6H_5-C\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH\end{cases}.$$

(Bindungsstrich vom C zum NH)

Die in dieser Reihe zunächst genau bekannten Körper sind als Tetramethylderivate der obigen Substanz aufzufassen.

Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol (*3*, *4*, *5*)

$$C_{23}H_{26}N_2O=C_6H_5-\underset{OH}{\underset{|}{C}}\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}.$$

Diese Base bildet aus ihren Salzen, durch Alkali abgeschieden, ein farbloses oder schwach graues Pulver. Aus Ligroin krystallisirt

sie in glänzenden, farblosen Blättchen oder in rundlichen Aggregaten. Schmelzpunkt 120°.

Bei der Behandlung mit Säuren geht der Körper unter Abspaltung von Wasser in intensiv grüngefärbte Salze über. Da die Amidogruppen keinen ersetzbaren Wasserstoff enthalten und es nicht wahrscheinlich ist, dass der für die Wasserbildung nöthige Wasserstoff einer Methylgruppe entzogen wird, lässt sich annehmen, dass hier der Wasserstoff des Säuremoleküls austritt, und dass die entstehenden Salze denen der quartären Ammoniumbasen analog constituirt sind. Dem Chlorhydrat würde demnach die Constitutionsformel (*3*):

$$C_6H_4 - C \begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad Cl \end{matrix}$$

zukommen.

Durch einen grösseren Säureüberschuss entstehen zweisäurige Salze, welche schwach gelb gefärbt sind. Die einsäurigen Salze zeichnen sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus und sind schön grüne, sehr intensive Farbstoffe (*5*).

Chlorhydrat, $C_{23}H_{24}N_2HCl$, bildet leicht lösliche, grüne Blättchen.

Sulfat, $C_{23}H_{24}N_2H_2SO_4$, krystallisirt mit 1 H_2O in grünglänzenden Nadeln, wasserfrei in grünen, dicken Prismen.

Chlorzinkdoppelsalz, $C_{23}H_{24}N_2ZnCl_2$, grünglänzende Nadeln und Blättchen.

Oxalat. Grosse, grüne, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Pikrat, $C_{23}H_{24}N_2C_6H_2(NO_2)_3HO$, schwer löslich.

Aethyläther, $C_6H_5\underset{|\atop OC_2H_5}{C}=[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. Bildet sich beim Erhitzen der Base mit Alkohol auf 110°. Farblos. Schmelzp. 162°.

Jodmethylat (*5*), $C_{23}H_{25}(OCH_3)N_2\,2\,CH_3J+H_2O$. Entsteht beim Erhitzen der Base mit Jodmethyl und Methylalkohol. Farblose Nadeln.

Das Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol oder vielmehr das Anhydrid desselben entsteht durch Oxydation des Tetramethyldiamidotriphenylmethans (*3*), sowie durch Behandlung von 2 Mol. Dimethylanilin mit 1 Mol. Benzotrichlorid bei Gegenwart von 3 und 5 Mol. Chlorzink (*4*). Es bildet sich ferner bei Behandlung von Dimethylanilin mit Benzoylchlorid (*3*) unter gleichzeitiger Einwirkung der Luft.

Die Salze des Tetramethyldiamidotriphenylmethans finden unter dem Namen Malachitgrün, Bittermandelölgrün, sowie unter einer Reihe von Phantasienamen wichtige technische Verwendung. Vor dem älteren Methylgrün hat das Bittermandelölgrün den Vortheil, dass es fast die dreifache Farbstärke hat, dass es in der Hitze nicht verändert wird, und sich ausserdem leichter auf Wolle färbt. In den Handel kommt meist das Chlorzinkdoppelsalz oder das Oxalat.

Das Malachitgrün wurde zuerst von O. Fischer (*3*) durch Oxydation des Tetramethyldiamidotriphenylmethans dargestellt. Kurze Zeit darauf stellte es Doebner durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin dar, ein Verfahren, welches patentirt (*4*, *6*) und zur technischen Darstellung des Produkts benutzt wurde. Eine Darstellung aus dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan war damals nicht ausführbar, weil der zur Erzeugung dieser Base nöthige Benzaldehyd noch zu schwierig zu beschaffen war. Die Schwierigkeiten, welche mit der fabrikmässigen Darstellung des Bittermandelöls verbunden sind, wurden jedoch sehr bald überwunden und gegenwärtig ist das Benzotrichloridverfahren, welches sehr wenig glatte Resultate giebt, vollständig verlassen. Die Darstellung des Malachitgrüns im Grossen ist gegenwärtig folgende:

Man stellt durch Erhitzen von 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Dimethylanilin unter Zusatz von Salzsäure*) die Triphenylmethanbase dar.

Diese wird in der berechneten Menge Salzsäure gelöst, diese Lösung stark verdünnt und mit der berechneten Menge von fein geschlemmtem Bleisuperoxyd versetzt. Man entfernt zunächst aus der Lösung das Blei, indem man es durch Zusatz von Natriumsulfat in Bleisulfat verwandelt und fällt den Farbstoff durch Zusatz von Chlorzink und Kochsalz in Form des Chlorzinkdoppelsalzes.

Nitroderivate des Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols (*3*, *8*).

Die Paranitroverbindung entsteht durch Oxydation des aus Paranitrobenzaldehyd und Dimethylanilin dargestellten Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethans, sowie durch Behandlung von Dimethylanilin mit Paranitrobenzoylchlorid (*3*) bei Gegenwart des Luftsauerstoffs.

*) Das früher angewandte Chlorzink hat sich als entbehrlich erwiesen.

Die Base $C_{23}H_{25}(NO_2)N_2O$ krystallisirt in gelben Prismen. Die Salze sind schön grün gefärbt, werden jedoch schon durch Wasser zersetzt. Bei vorsichtiger Reduktion gehen sie in einen violetten Farbstoff (wahrscheinlich Tetramethylpararosanilin) über, bei vollständiger Reduktion bilden sie Tetramethylparaleukanilin.

Die Metaverbindung (*2, 8*) entsteht durch Oxydation des aus Metanitrobenzaldehyd und Dimethylanilin erhaltenen Nitrotetramethyldiamidotriphenylcarbinols. Sie ist der vorigen ähnlich, geht jedoch bei der Reduktion nicht in einen violetten Farbstoff über.

Teträthyldiamidotriphenylcarbinol (*7*),

$C_{27}H_{32}N_2$. Die Salze dieser Base kommen als Farbstoffe unter dem Namen „Brillantgrün" in den Handel. Das Chlorzinkdoppelsalz bildet grünglänzende Nadeln, das Sulfat:

$C_{27}H_{32}N_2H_2SO_4$, goldglänzende Prismen. Die Nüance des Farbstoffes ist etwas gelbstichiger als die des vorigen.

Auch Sulfosäuren (*9, 10*) der genannten Körper, sowie im Benzolkerne gechlorte Derivate (*11*) derselben, haben als Farbstoffe Verwendung gefunden.

Unter der Bezeichnung „Säuregrün S" kommt z. B. die Sulfosäure eines Diäthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinols in den Handel. Man stellt aus Aethylbenzylanilin und Benzaldehyd zunächst eine Leukobase dar, verwandelt diese in eine Sulfosäure und führt sie durch Oxydation in den Farbstoff über.

Vermuthlich tritt die Sulfogruppe hier in den Benzolkern der Benzylgruppe. Es geht dieses aus der Thatsache hervor, dass die hierher gehörigen benzylirten Körper sich viel leichter sulfoniren lassen, als die von Benzylgruppen freien Basen.

Zu den Diamidotriphenylaminfarbstoffen gehört ferner das nur durch die Patentbeschreibung (*1*) bekannte Chinolingrün, welches sich durch Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzophenon, dessen Chlorid oder Benzhydrol auf Chinolin bildet. (Im letzteren Fall entsteht die Leukoverbindung.)

Vermuthlich kommt diesem Körper die folgende Constitutionsformel zu:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2NC_6H_4 \\ (CH_3)_2NC_6H_4 \\ \quad | \\ \quad Cl \end{array} \!\!> C.C_9H_6N.$$

Triamidotriphenylcarbinol, Pararosanilin,

$$H_2N - C_6H_4 - \underset{\substack{| \\ OH}}{C} \begin{matrix} \diagup C_6H_4NH_2 \\ \diagdown C_6H_4NH_2 \end{matrix}.$$

Anhydrid desselben in Form der gefärbten Salze. Salze z. B. des Chlorhydrats:

$$H_2N - C_6H_4 - C \begin{matrix} \diagup C_6H_4NH_2 \\ \diagdown C_6H_4NHHCl. \end{matrix}$$

Die Amidogruppen stehen hier zum Methankohlenstoff in der Parastellung. Das Pararosanilin entsteht durch Erhitzen von 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Paratoluidin (*11*) mit Arsensäure, Quecksilberchlorid und anderen Oxydationsmitteln, durch partielle Reduktion von Trinitrotriphenylcarbinol (*12*) mit Zinkstaub und Eisessig, durch Oxydation des Triamidotriphenylmethans (*12*) (Paraleukanilin), sowie durch Erhitzen der Pararosolsäure (*12*) (Aurin) mit Ammoniak auf 120°, ferner durch Erhitzen von reinem Anilin mit Kohlenstofftetrachlorid sowie mit Aethylenchlorid oder Jodoform. Es bildet sich ferner durch Einwirkung von Paranitrobenzaldehyd (*14*), Paranitrobenzyl- (*15*) und Benzalchlorid sowie von Paranitrobenzylalkohol auf Anilin. Die Base bildet farblose, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter lösliche Blättchen. Mit einem Säuremolekül verbindet sie sich unter Wasseraustritt zu intensiv roth gefärbten Salzen. Die durch Säureüberschuss entstehenden dreisäurigen Salze sind gelb gefärbt und werden durch Wasser zerlegt. Reduktionsmittel führen es in Paraleukanilin (Triamidotriphenylmethan) über.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr zerfällt es in Anilin und Paratoluidin.

Das Pararosanilin wurde zuerst von Rosenstiehl (*16*) dargestellt, doch haben erst E. und O. Fischer (*12*) seine Zusammensetzung erkannt.

Die oben gegebene Constitutionsformel geht aus folgenden Thatsachen hervor:

Bei der Behandlung des Pararosanilins mit salpetriger Säure entsteht eine Diazoverbindung, bei welcher alle drei Stickstoffgruppen in Diazogruppen verwandelt sind (diese ist also vermuthlich die Carbinolverbindung). Durch Kochen derselben mit Alkohol entsteht Triphenylmethan, $C_{19}H_{16}$.

Bei vorsichtiger Reduktion des Trinitrotriphenylcarbinols (*12*) entsteht Pararosanilin, bei weiterer Reduktion Paraleukanilin.

Durch Einwirkung von Paranitrobenzaldehyd auf Anilin bei Gegenwart von Chlorzink entsteht Nitrodiamidodiphenylmethan, welches durch Reduktion in Paraleukanilin (*12*) übergeht.

Das Pararosanilin ist im technisch dargestellten Rosanilin enthalten. Seine Salze sind im Allgemeinen denen des gewöhnlichen Rosanilins (s. weiter unten) ähnlich, im Allgemeinen in Wasser etwas leichter löslich als diese.

Die synthetische Darstellung des Pararosanilins (aus Paranitrobenzaldehyd etc.) (*14*, *15*, *17*, *18*) scheint bis jetzt noch nicht im Grossen ausgeführt zu werden, doch ist es zu erwarten, dass im Laufe der Zeit sich die technischen Schwierigkeiten, welche der Anwendung dieses Verfahrens noch entgegenstehen, überwinden lassen.

Methylviolett (*19*).

Unter der Bezeichnung Methylviolett kommen Produkte in den Handel, welche durch Oxydation von Dimethylanilin, häufig auch von einem Gemenge dieser Base mit Monomethylanilin dargestellt werden. Man mischt meistens das Dimethylanilin mit Kupferchlorid oder Kupfersulfat, Essigsäure, chlorsaurem Kali und einer grossen Menge Kochsalz. Neuerdings wird meist das chlorsaure Kali fortgelassen und statt der Essigsäure Phenol hinzugefügt. In allen Fällen wird das anwesende Kupferchlorid zu Chlorür reducirt, dieses wandelt sich durch das vorhandene Kaliumchlorat oder durch den Luftsauerstoff wieder in Chlorid über und wirkt so als Oxydationsüberträger. Das Kupferchlorür zeigt nun die Eigenschaft, mit dem Methylviolett eine fast unlösliche Doppelchloridverbindung zu bilden, während das Kupferchlorid eine solche nicht eingeht. Man zersetzte früher diese Verbindung allgemein mit Schwefelwasserstoff und trennte das lösliche Violett vom unlöslichen Schwefelkupfer. Gegenwärtig erreicht man denselben Zweck, indem man das Kupferchlorür durch Eisenchlorid in Kupferchlorid überführt, welches beim Fällen des Violetts mit Kochsalz in den Mutterlaugen bleibt.

Interessant ist vom theoretischen Standpunkt ein älteres, nunmehr verlassenes Verfahren, bei welchem die Anwendung von chlorhaltigem Material völlig vermieden wurde. Man mischte das Dimethylanilin mit Kupfersulfat, Essigsäure und Sand. Das ausgelaugte Violett wurde in Form seines Sulfats mit Natriumsulfat ausgefällt. Die völlige Abwesenheit von Chlor verhinderte hier die Bildung der

schwerlöslichen Kupferchlorürdoppelverbindung, und das reducirte Kupfer wurde in Form von unlöslichem Oxydul beseitigt.

Welche Rolle in dem Violettprocess das neuerdings angewandte Phenol spielt, ist bis jetzt nicht aufgeklärt. Thatsache ist, dass die Ausbeuten durch dasselbe um ein Bedeutendes erhöht werden.

Die Bildung von Methylviolett geht ausserdem durch Einwirkung von Jod und von Chloranil auf Dimethylanilin vor sich.

Sie findet nicht statt, wenn Dimethylanilin in saurer Lösung mit Bleisuperoxyd, Braunstein oder Chromsäure oxydirt wird.

Nach Brunner und Brandenburg (*21*) bildet sich bei Einwirkung von Brom auf Dimethylanilin ein bromirtes Methylviolett.

Der Bildungsprocess des Methylvioletts ist bis jetzt noch wenig aufgeklärt. Nach E. und O. Fischer (*12*) bewirkt die bei theilweiser Oxydation der Methylgruppen entstehende Ameisensäure die Verkettung der Benzolkerne und giebt den für diese nöthigen Methankohlenstoff her. Da der Bildungsprocess des Violetts keineswegs glatt vor sich geht, ist es sehr schwer, über diese Frage zu entscheiden. In der That haben O. Fischer und Körner (*22*) durch Erhitzen von Dimethylanilin mit Orthoameisensäuremethyläther in glatter Reaktion Hexamethylparaleukanilin erhalten. Das durch Behandlung des Dimethylanilins mit Chloranil entstehende Violett scheint mit dem durch Oxydation mit Kupfersalzen erhaltenen identisch zu sein (*23*).

Das Methylviolett bildet grünglänzende, amorphe Massen, ist in Wasser leicht löslich und färbt Wolle und Seide in neutralem Bade violett. Durch einen Ueberschuss von Mineralsäure wird die Lösung des Violetts zunächst blau, dann grün gefärbt und schliesslich schmutzig gelb.

Das Methylviolett ist ein Gemenge, in welchem neben Hexamethylpararosanilin wohl hauptsächlich Pentamethyl- und Tetramethylrosanilin vorkommen. War Monomethylanilin gegenwärtig, so sind hier wohl noch niedrigere Methylirungsstufen vorhanden.

Da die blaue Nüance sich mit der Zahl der Methylgruppen steigert, so sind die blauesten Marken des Handels am reichsten an der Hexamethylverbindung. Ausserdem kommen aber noch benzylirte Violetts zur Anwendung, welche durch Einwirkung von Benzylchlorid auf die Violettbase entstehen. Nach Fischer wird hierbei das Hexamethylpararosanilin nicht angegriffen und nur die niedriger methylirten Produkte nehmen Benzylgruppen auf (*25*).

Unter dem Namen „Säureviolett“ kommen verschiedene Farbstoffe in den Handel, welche wohl in den meisten Fällen als Sulfosäuren benzylirter Methylviolette aufgefasst werden müssen.

Methylviolett lässt sich durch rauchende Schwefelsäure kaum in eine Sulfosäure verwandeln, besser gelingt dieses, wenn man die Leukoverbindung sulfonirt und nachträglich oxydirt.

Benzylirte Violette sulfoniren sich jedoch leichter, namentlich in Form ihrer Leukoverbindungen; vermuthlich tritt dabei die Sulfogruppe in den Benzolkern der Benzylgruppe ein.

Andere Säureviolette werden durch Methyliren und Benzyliren des Säurefuchsins dargestellt.

Tetramethylpararosanilin (*24*)

$$(CH_3)_2N - C_6H_5 - C \begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4NH \end{array},$$

ist jedenfalls der von Fischer durch Oxydation des Tetramethyldiamidotriphenylmethans oder durch vorsichtige Reduktion des Paranitrobittermandelölgrüns erhaltene violette Farbstoff.

Acetyltetramethylpararosanilin (*23*)

$$(CH_3)_2N - C_6H_4 - C \begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4NC_2H_3O \end{array}.$$

Entsteht durch Oxydation des Acetyltetramethylparaleukanilins. Grüner Farbstoff. Geht durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure in Tetramethylpararosanilin über.

Pentamethylpararosanilin (*25*)

$$(CH_3)_2N - C_6H_4 - C \begin{array}{l} C_6H_5 - N(CH_3)_2 \\ C_6H_4NCH_3 \end{array}.$$

Das Chlorhydrat kommt im käuflichen Methylviolett vor. Man erhält es rein durch Zersetzen des Diacetylderivats mit Salzsäure.

Diacetylpentamethylpararosanilin (*25*)

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2 = \underset{\displaystyle OC_2H_3O.}{\overset{|}{C}} - C_6H_4NCH_3 . C_2H_3O.$$

Entsteht beim Behandeln der rohen Methylviolettbase mit Essigsäureanhydrid. Farblose Base, welche mit Essigsäure ein grünes Salz bildet (*25*)*).

*) Letztere Thatsache ist ohne Abspaltung der einen Acetylgruppe und Austritt des Carbinolsauerstoffs nicht verständlich (d. Verfasser).

Hexamethylpararosanilin (*23, 25, 26.*)

$$[(CH_3)_2N\,C_6H_4]_2 = \overset{|\overline{\qquad\qquad\qquad}\backslash\, Cl}{C} - C_6H_4\,N(CH_3)_2,$$

bildet einen Hauptbestandtheil des käuflichen Methylvioletts. Es entsteht ausserdem durch Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzophenon,

$$(CH_3)_2N\,C_6H_4 - CO - C_6H_4\,N(CH_3)_2,$$

auf Dimethylanilin unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel nach der Gleichung

$$C_{17}H_{20}N_2O + C_8H_{11}NHCl = C_{25}H_{30}N_3Cl + H_2O,$$

ferner durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd sowie von Chlormethylformiat auf Dimethylanilin. Es bildet sich ferner durch Erhitzen seines Chlor- oder Jodmethylats (Methylgrüns) auf 110—120°. Das Chlorhydrat bildet in reinem Zustande grünglänzende Krystalle, ebenso das Chlorzinkdoppelsalz.

Jodhydrat und Pikrat sind schwer löslich. Durch Reduktion geht es in Hexamethylleukanilin über.

Letzteres bildet bei 173° schmelzende Blättchen.

Methylgrün. Chlormethylat des Hexamethylpararosanilinchlorids (*19, 25*).

$$(CH_3)_2N - C_6H_4 - C \begin{cases} C_6H_4\,N(CH_3)_2\,CH_3Cl \\ C_6H_4\,N(CH_3)_2 \\ \quad\qquad\qquad | \!-\! Cl \end{cases}.$$

Das Chlorid oder Jodid bildet sich bei Behandlung des käuflichen Methylvioletts mit Chlor- oder Jodmethyl. Dabei wird das Tetra- und Pentamethylrosanilin zunächst in Hexamethylrosanilin übergeführt, welches letztere 1 Mol. Jod- oder Chlormethyl addirt.

Für die technische Darstellung bedient man sich ausschliesslich des Chlormethyls.

Man leitet in eine alkoholische Lösung von Methylviolett, welche auf 40° erwärmt und durch successiven Zusatz von Natronlauge stets neutralisirt wird, einen langsamen Strom von Chlormethyl. Die Anwendung von Autoklaven ist dabei nicht nöthig, da sich bei dieser Temperatur das Chlormethyl in genügendem Maasse in Alkohol löst und fast keinen Druck erzeugt.

Nach vorsichtigem Abdestilliren des Alkohols wird in Wasser gelöst und durch Zusatz von Soda oder Kreide und Kochsalz das noch vorhandene Violett gefällt.

Durch Zusatz von Chlorzink schlägt man nun das Methylgrün in Form seines Zinkdoppelsalzes nieder, welches häufig durch Abwaschen mit Alkohol von dem noch anhaftenden Violett befreit wird.

In den Handel kommt das Methylgrün meist in Form des Chlorzinkdoppelsalzes.

Dasselbe bildet grünglänzende Krystallblätter.

Jodid. In Wasser leicht lösliche, grüne Nadeln. $C_{26}H_{33}N_3J_2$ (*18*).

Pikrat. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in Alkohol (*18*). $C_{26}H_{33}N_3[C_6H_3(NO_2)_3O]_2$.

Die Base $C_{26}H_{35}N_3O_2$, durch Einwirkung (*19*) von Silberoxyd auf die Chlor- oder Jodverbindung erhalten, ist farblos. Ihre alkoholische Lösung bleibt beim Ansäuern anfangs farblos, erst beim Erwärmen tritt Salzbildung und Färbung ein. Die Salze des Methylgrüns verlieren beim Erhitzen auf 110—120^0 allmählich Chlor- resp. Jodmethyl (*19*) und verwandeln sich in das violette Hexamethylrosanilinchlorid. Ein dem Methylgrün analoges Bromäthylat wird in ähnlicher Weise durch Einwirkung von Bromäthyl auf Methylviolett dargestellt. Das in den Handel kommende Zinkdoppelsalz hat vermuthlich die Zusammensetzung $C_{25}H_{30}N_3Cl\,C_2H_5Br\,ZnCl_2$.

Dieses Aethylgrün bietet vor dem Methylgrün den Vortheil einer gelbstichigeren Nüance. Methylgrün und Aethylgrün färben auf Seide und tannirte Baumwolle, nicht aber direkt auf Wolle. Um letztere damit zu färben, muss man das Bad entweder durch Zusatz von Ammoniak alkalisch machen, oder man muss die Wolle zuvor durch Einlegen in eine angesäuerte Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit fein zertheiltem Schwefel imprägniren. Auf der Faser erkennt man sie leicht durch die Umwandlung in Violett, welche sie beim Erhitzen erleiden.

Das Methyl- und Aethylgrün sind neuerdings durch die farbkräftigeren und billigeren Bittermandelölgrüne fast vollständig verdrängt worden.

Die grüne Farbe scheint mit der Existenz einer Ammoniumgruppe und einer säurefreien Amidogruppe zusammenzuhängen. Das Bittermandelölgrün entspricht diesen Bedingungen. Im Aethylviolett sind neben der Ammoniumgruppe zwei methylirte Amidogruppen vorhanden, es besitzt eine violette Farbe, so lange die Letzteren frei von Säure sind. Bindet man aber eine derselben an Säure, so geht die Farbe des Körpers in Grün über. Die grünen Salze sind jedoch

unbeständig und werden schon durch Wasser zerlegt. Ersetzt man aber die Säure durch Chlormethyl, so ist das entstehende Chlormethylat ein beständiger grüner Farbstoff. Durch Einführung einer Aethylgruppe werden solche violette Farbstoffe ebenfalls in grüne übergeführt. Es scheint demnach, als ob eine Absättigung der basischen Eigenschaften einer dritten Stickstoffgruppe dieselbe Wirkung ausübt wie ein gänzliches Entfernen derselben.

Triamidodiphenyltoluylcarbinol, Rosanilin, Fuchsin (*12*, *28*).

$$\begin{array}{c} H_2N \\ CH_3 - C_6H_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} \begin{array}{l} \diagup C_6H_4NH_2 \\ \diagdown C_6H_4NH_2 \end{array} \end{array}$$

Das Rosanilin, das Homologe des Pararosanilins, bildet sich bei Oxydation gleicher Moleküle Orthotoluidin, Paratoluidin und Anilin.

Als Oxydationsmittel können Zinnchlorid, Quecksilberchlorid oder Nitrat, Arsensäure und Nitrobenzol dienen. Für seine technische Darstellung haben hauptsächlich Quecksilbernitrat, Arsensäure und Nitrobenzol Verwendung gefunden; gegenwärtig benutzt man ausschliesslich die beiden zuletzt genannten Agentien.

Für das Arsensäureverfahren erhitzt man in einem mit Rührer und Destillationsvorrichtung versehenen eisernen Kessel ein den oben angedeuteten Verhältnissen nahe kommendes Basengemisch (Anilin für Roth) mit einer syrupdicken Arsensäurelösung (etwa 70 % Arsensäureanhydrid enthaltend) auf 170—180°. Ein Theil des Basengemisches destillirt mit Wasser während der Operation, welche 8—10 Stunden in Anspruch nimmt, über. Sobald die Schmelze eine gewisse Beschaffenheit erlangt hat, lässt man sie ausfliessen und zerkleinert sie nach dem Erkalten. Dieselbe wird nun in geschlossenen Kesseln unter Druck mit Wasser ausgekocht, während man die vorhandenen Arsensäuren und arsenige Säure durch Zusatz von Kalk theilweise neutralisirt. Unter Zusatz von Kochsalz wird nun das salzsaure Rosanilin krystallisirt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Das Fuchsin des Handels ist, wenn es nach dem Arsensäureverfahren dargestellt wurde, meist etwas arsenhaltig.

Für den Nitrobenzolprocess erhitzt man Anilin für Roth mit Salzsäure, Nitrobenzol und Eisen in ähnlicher Weise. Das Eisen dient hier zur Einleitung des Processes, da das gebildete Eisen-

chlorür durch das Nitrobenzol zu Chlorid oxydirt wird, welches seinerseits wieder oxydirende Wirkung ausübt.

Das Nitrobenzol scheint hier nur oxydirende Wirkung auszuüben, selbst aber nicht bei der Rosanilinbildung mitzuwirken, sondern in indulinartige Farbstoffe überzugehen.

Ersetzt man das Nitrobenzol z. B. durch ein Chlornitrobenzol, so entsteht ebenfalls Rosanilin, aber kein Chlorderivat desselben (*27*).

Rosanilinartige Farbstoffe entstehen aus vielen Basen durch Oxydation bei Gegenwart von Anilin, sowie von Paratoluidin. Bei Anwendung des Letzteren müssen die Amine freie Parastellen enthalten, aber nicht alle Basen, bei denen diese Bedingung zutrifft, liefern Rosanilin. Nach Versuchen, welche einerseits von Rosenstiehl, andererseits von Nölting angestellt sind, liefert mit Paratoluidin nur das Orthotoluidin, und das Orthoxylidin 1 : 2 : 3, Rosanilin. Mit Anilin liefert das unsymmetrische Metaxylidin (Rosenstiehl) das Cumidin und das Mesidin (Hofmann) Rosanilin. Bei der Oxydation von Orthotoluidin mit unsymmetrischem Metaxylidin tritt gleichfalls Rosanilinbildung ein.

Als Farbstoff kommt das salzsaure, seltener das essigsaure Rosanilin in den Handel. Die freie Base wird ausserdem zum Zweck der Blaufabrikation dargestellt.

Rosanilinbase (*28*),

$C_{20}H_{21}N_3O$.

Das freie Rosanilin krystallisirt in farblosen, an der Luft sich rothfärbenden Blättchen. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem, noch leichter in Alkohol. In Aether ist es schwer löslich.

Rosanilin vermag beim Kochen mit verdünnter Salmiaklösung das Ammoniak auszutreiben, andererseits fällt Ammoniak in der Kälte aus einer Lösung seiner Salze die Base.

Für seine Darstellung kocht man das salzsaure Salz mit der berechneten Menge Kalk oder Aetznatron und viel Wasser. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt die Base in fast farblosen, an der Luft bräunlich werdenden Blättchen aus. Erhitzt man Rosanilin mit Wasser auf 235°, so entsteht Phenol, Ammoniak und eine bei 176° schmelzende Base $C_{20}H_{20}N_2O_2$ und eine Säure $C_{20}H_{19}NO_3$ (*25*).

Bei 270° entsteht Ammoniak, Phenol und Dioxybenzophenon (*26*). $HOC_6H_4COC_6H_4HO$.

Die Salze (*24*) des Rosanilins entstehen wie beim Rosanilin unter Wasseraustritt. Die einsäurigen sind intensiv roth gefärbt, die zweisäurigen gelbbraun (*24*). Durch salpetrige Säure werden die Salze analog dem Pararosanilin in die einer tertiären Diazoverbindung übergeführt (*12*).

Chlorhydrat, $C_{20}H_{19}N_3HCl$. Grössere grünglänzende Oktaeder oder rhombische Tafeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Leicht in Alkohol.

$C_{20}H_{19}N_3(HCl)_3$. Braungelbe Nadeln, leicht löslich. Wird durch Wasser, sowie durch eine Temperatur von 100° zersetzt.

Platinsalz, $(C_{20}H_{20}N_3(Cl)_2)(PtCl_4)_3$.

Bromhydrat, $C_{20}H_{19}N_3HBr$, schwerlöslich.

Sulfat, $(C_{20}H_{19}N_3)_2H_2SO_4$. Grünglänzende Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Acetat, $C_{20}H_{19}N_3C_2H_4O_2$. Grosse grüne Krystalle, in Wasser leicht löslich.

Pikrat, $C_{20}H_{19}N_3C_6H_2(NO_2)_3OH$. In Wasser schwer lösliche Nadeln.

Das Tannat bildet einen in Wasser unlöslichen rothen Niederschlag.

Rosanilin und Pararosanilin bilden mit schwefliger Säure und Alkalibisulfiten farblose, leicht zersetzliche Verbindungen. Durch Einwirkung von Aldehyden auf diese Körper werden eigenthümliche violette Farbstoffe gebildet. (Reaktion auf Aldehyde) (*29.*)

Rosanilinsulfosäure (*30*).

(Säurefuchsin, Fuchsin S.)

Durch Einwirkung von starker rauchender Schwefelsäure auf Rosanilin bei 120° entsteht eine Sulfosäure desselben, wahrscheinlich eine Disulfosäure. Dieselbe ist intensiv roth gefärbt und die Lösung derselben wird nicht, wie es beim Fuchsin der Fall ist, durch einen Säureüberschuss gelb gefärbt. Die neutralen Salze, welche die Säure mit Alkali- und anderen Metallen bildet, sind farblos; die sauren Salze roth gefärbt, beide in Wasser sehr leicht löslich und schwer krystallisirbar. Aus der Färbung der Säure, sowie aus der Farblosigkeit der Salze lässt sich der Schluss ziehen, dass in der freien Säure zwischen der Sulfogruppe und Amidogruppe eine Art von Salzbildung stattfindet, und dass die farblosen Salze analog der Rosanilinbase die Carbinolgruppe enthalten.

Die Rosanilinsulfosäure färbt Wolle und Seide in saurem Bade und findet in der Färberei starke Verwendung.

Tetrabromrosanilin (*31*).

Durch Behandeln von Rosanilin mit Brom. Base farblos, Salze violett.

Ueber die von Hofmann untersuchten Methylderivate des Rosanilins herrscht in Folge der Arbeiten von E. und O. Fischer u. A. augenblicklich eine gewisse Unklarheit.

Wenn das Methylgrün Heptamethylpararosanilin ist, so wäre das Jodgrün nicht Penta-, sondern Heptamethylrosanilin und das daraus durch Erhitzen entstehende Violett Hexamethylrosanilin. Doch lassen die von Hofmann gefundenen analytischen Zahlen diese Annahme kaum zu. Wir führen nun für diese Körper vorläufig die älteren Formeln an, in der Voraussicht, dass weitere Untersuchungen den wahren Sachverhalt feststellen werden.

Trimethylrosanilin (*28*) $C_{20}H_{18}(CH_3)_3N_3O$.

Das Jodhydrat, $C_{23}H_{26}N_3J$, entsteht durch Erhitzen von Rosanilin mit Jodmethyl und Holzgeist. Violetter, in Wasser schwer löslicher Farbstoff.

Tetramethylrosanilin (*28*), $C_{20}H_{17}(CH_3)_4N_3O$.

Das Jodür, $C_{24}H_{28}N_3J$. Entsteht durch Erhitzen des Jodmethylats (Jodgrüns) auf 120°, lange blauviolette Nadeln.

Pentamethylrosanilin (*32*) (Jodgrün).

Das Jodür, $C_{20}H_{17}(CH_3)_4N_4JCH_3J + H_2O$, entsteht durch Erhitzen von Rosanilin mit Jodmethyl und Holzgeist auf 100°. Er wird auf ähnliche Weise, wie beim Methylgrün angegeben, von noch vorhandenem Violett getrennt.

Das Jodür bildet in Wasser leicht lösliche, metallglänzende Prismen, bei 100—120° scheidet es Jodmethyl ab und verwandelt sich in das violette Tetramethylsrosanilin.

Das Zinkdoppelsalz, $C_{25}H_{31}N_2Cl_2ZnCl_2$, bildet grosse grüne Krystalle. Die Lösung wird durch Säure gelbbraun. $C_{25}H_{31}N_2Cl_2PtCl_4$, brauner Niederschlag.

Pikrat, $C_{25}H_{29}N_3C_6H_3(NO_2)_3O$. Kupferglänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche Prismen.

Das Jodgrün fand vor der Entdeckung des Methylgrüns als Farbstoff starke Verwendung.

Hexamethylrosanilin (*32*). Das Jodür, $C_{20}H_{14}(CH_3)_6N_3J$, entsteht unter gleichzeitiger Bildung von Octomethylleukanilin beim Erhitzen des Jodgrüns mit Holzgeist im Rohr auf 100°. Braungrüne Nadeln. Violetter Farbstoff, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Triäthylrosanilin (*28*) $C_{20}H_{18}(C_2H_5)_3N_3O$. Hofmann's Violett. Das Jodür entsteht durch Erhitzen von Rosanilin mit Jodäthyl und Alkohol.

$C_{26}H_{35}N_3J_2$, grünglänzende Nadeln. Löslich in Alkohol, schwieriger in Wasser. Früher in grossen Mengen dargestellter Farbstoff.

Tetraäthylrosanilin (*28*), Jodid:

$$C_{20}H_{16}(C_2H_5)_4N_3J.$$

Tribenzylrosanilinjodmethylat,

$$C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3CH_3N_3J.$$

Beim Behandeln von Rosanilin mit Benzylchlorid, Jodmethyl und Holzgeist. Grüne Nadeln, unlöslich in Wasser (*33*).

Acetylrosanilin (*34*), $C_{20}H_{18}(C_2H_3O)N_3$. Beim Erhitzen von salzsaurem Rosanilin mit Acetamid.

Löslich in Alkohol mit rother Farbe. Bildet violette Salze.

Triacetylrosanilin (*35*)

$C_{20}H_{16}N_3(C_2H_3O)_3$, und

Tribenzoylrosanilin (*35*)

$C_{20}H_{16}N_3(C_7H_5O)_3$,

entstehen durch Einwirkung von Acetylchlorid resp. Benzoylchlorid. Sie sind farblos, besitzen basische Eigenschaften und bilden orangefarbige Salze.

Verbindungen des Rosanilins mit Aldehyden siehe H. Schiff, Ann. 140, pag. 101.

Bei der Darstellung des Rosanilins im Grossen, bei Anwendung des einen oder andern der hier stets angeführten Verfahren ist die erzielte Ausbeute eine sehr schlechte. Es werden selten mehr als 33% von dem angewandten Basengemisch an krystallisirtem Fuchsin erhalten. Im Uebrigen entstehen reichliche Mengen von Nebenprodukten, welche bis jetzt noch wenig studirt sind. Als steter Begleiter des Rosanilins tritt das Chrysanilin (s. unten) in geringen

Mengen auf. Ausserdem entstehen verschiedene violette und blauschwarze Produkte, welche theils in Wasser, theils in Alkohol löslich, während andere in allen Lösungsmitteln unlöslich sind. Zum Theil gehen solche Körper beim Auslaugen des Fuchsins in Lösung und bleiben dann in den Mutterlaugen des letzteren.

Bei weitem der grösste Theil findet sich jedoch in den sehr reichlichen, unlöslichen Rückständen.

Aus letzteren haben Girard, de Laire (*36*) und Chappotot drei Basen isolirt, welche sie als Mauvanilin, $C_{19}H_{17}N_3$, Violanilin, $C_{18}H_{15}N_3$, und Chrysotoluidin, $C_{21}H_{21}N_3$, bezeichnen.

Violanilin dürfte vielleicht mit dem einfachsten Indulin, Chrysotoluidin mit Chrysanilin identisch sein.

Für obige Formeln fehlen übrigens genügende analytische Belege, und es erscheint zweifelhaft, ob die untersuchten Produkte reine chemische Individuen gewesen sind.

Produkte der Indulinreihe scheinen übrigens in den Rückständen der Fuchsinbereitung vorzukommen (s. Induline).

Anilinblau (*37*).

Behandelt man Rosanilin in Gegenwart gewisser organischer Säuren bei einer Temperatur von ca. 180° mit überschüssigem Anilin, so treten Phenylgruppen in das Rosanilinmolekül substituirend ein, während die Amidogruppe des Anilins in Form von Ammoniak austritt. Je nach der Zahl der eintretenden Phenylgruppen sind die entstehenden Verbindungen violett oder rein blau gefärbt. Bis jetzt hat man nicht mehr als drei Phenylgruppen in das Rosanilinmolekül einführen können.

Von den erwähnten organischen Säuren hat man in der Technik Essigsäure, Benzoësäure oder auch wohl Stearinsäure angewandt. Gegenwärtig kommt jedoch ausschliesslich nur noch Benzoësäure zur Verwendung, da der Blaubildungsprocess mit derselben am glattesten verläuft, und man nur mit ihrer Hilfe im Stande ist, ein reines (grünstichiges) Blau zu erzeugen. Die Rolle, welche diese Säuren spielen, ist bis jetzt noch keineswegs aufgeklärt. Rosanilin ohne Anwendung organischer Säuren bildet mit Anilin kein Blau, wohl aber entsteht ein solches beim Erhitzen desselben mit Paratoluidin. Zur Einleitung des Blaubildungsprocesses ist nur eine sehr geringe Menge Benzoësäure nöthig, doch verläuft derselbe unter Anwendung einer grösseren Menge glatter und schneller. Die Benzoë-

säure findet sich nach beendigtem Process unverändert wieder, und kann aus der Schmelze mit geringem Verlust durch Alkalilauge ausgezogen werden.

Beim Blaubildungsprocess ist die Menge des angewandten Anilins von grossem Einfluss. Mit einem grossen Anilinüberschuss verläuft die Phenylirung schneller und vollständiger als mit einer geringeren Menge dieser Base. Man wird also für die Darstellung reinen Triphenylrosanilins (grünstichigen Blaus) einen möglichst grossen Anilinüberschuss (bis zum Zehnfachen der theoretischen Menge) und eine verhältnissmässig bedeutende Menge Benzoësäure anwenden müssen. Da die höheren Homologe des Anilins (namentlich Orthotoluidin) meist weniger rein blaue (rothstichige) Derivate bilden, wird für die Blaufabrikation nur das reinste Anilin angewandt. Man verlangt von dem gegenwärtig in den Handel kommenden „Anilin für Blau", dass es innerhalb eines Thermometergrades überdestillirt, also fast chemisch reines Anilin sei. Zur Erzeugung rothstichigen Blau's werden geringere Quantitäten von Benzoësäure und Anilin, und auch wohl weniger reine Anilinöle angewandt.

Die Ausführung des Blauprocesses im Grossen ist etwa folgende:

Man bringt in einen eisernen, mit Rührer und Destillationsvorrichtung versehenen Kessel das betreffende Gemisch von Rosanilinbase, Benzoësäure und Anilin, und erhitzt bis auf die Siedetemperatur des letzteren. Da das gebildete Blau in der Schmelze in Form seiner farblosen Base enthalten ist, kann man die fortschreitende Blaubildung aus derselben nicht direkt beobachten.

Man übersättigt deshalb von Zeit zu Zeit eine herausgenommene Probe mit essigsäurehaltigem Alkohol und unterbricht die Operation, sobald die gewünschte Nüance erreicht ist. Ein zu langes Erhitzen bewirkt eine theilweise Zerstörung des Farbstoffes. Der Process dauert je nach der Natur der darzustellenden Blaumarke zwei bis vier Stunden.

Sättigt man die erhaltene Blauschmelze theilweise mit concentrirter Salzsäure ab, so krystallisirt das Chlorhydrat des Triphenylrosanilins in fast chemisch reinem Zustande aus, während die concentrirte Lösung von Anilin in salzsaurem Anilin die meisten Verunreinigungen zurückhält. Letztere werden durch völliges Absättigen mit verdünnter Salzsäure gefällt, und finden als „Abfallblau" Verwendung. Diese Methode hat jetzt ganz allgemein die früher übliche Reinigung des Blaus mit Weingeist verdrängt.

Die niedriger phenylirten Rosaniline lösen sich in Alkohol leicht, das Triphenylrosanilin dagegen sehr schwer.

Die Zahl der in den Handel kommenden Blaumarken ist eine sehr grosse, da hier einerseits der Grad der Phenylirung, andererseits die Anzahl der Sulforeste, welche zur Erzeugung des wasserlöslichen Blaus in die verschiedenen Phenylrosaniline eingeführt werden, eine Rolle spielen. Einige derselben werden auch aus den oben erwähnten Abfallprodukten gewonnen.

I. *Monophenylrosanilin*, $C_{20}H_{20}N_3(C_6H_5)O$.

Chlorhydrat, bronzeglänzende Krystalle, in Alkohol mit rothvioletter Farbe löslich (*39*).

II. *Diphenylrosanilin*, $C_{20}H_{19}N_3(C_6H_5)_2O$.

Salze blauviolett (*28*, *38*).

III. *Triphenylrosanilin*, *Anilinblau*, $C_{20}H_{18}N_3(C_6H_5)_3O$.

Die Base ist farblos und in Alkohol leicht löslich (*37*, *38*, *28*).

Das Chlorhydrat, $C_{20}H_{16}N_3(C_6H_5)_3HCl$, welches technisch durch Erhitzen von Rosanilinbase mit Benzoësäure und Anilin und partielle Fällung mit Salzsäure aus dieser Schmelze (s. oben) gewonnen wird, bildet grünschillernde Nadeln, welche in Wasser unlöslich sind und sich wenig in heissem Alkohol lösen. Anilin löst das Salz etwas leichter. Die alkoholische Lösung ist rein blau gefärbt.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Triphenylrosanilinsalze mit brauner Farbe. Es bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung des wasserlöslichen Blaus, und findet hie und da als „Spritblau" Verwendung.

Das Sulfat, $[C_{20}H_{16}N_3(C_6H_5)_3]_2H_2SO_4$, ist in Alkohol fast unlöslich.

Sulfosäuren des Triphenylrosanilins (*40*).

Während das Rosanilin nur schwierig durch Behandlung mit stärkster rauchender Schwefelsäure in eine Sulfosäure übergeführt wird, geht die Bildung der Sulfosäure des Anilinblaus mit viel grösserer Leichtigkeit von statten. Es genügt eine kurze Einwirkung von englischer Schwefelsäure bei gelinder Erwärmung, um die Monosulfosäure zu bilden. Bei energischer Einwirkung treten zwei, drei, ja sogar vier Sulforeste in das Molekül ein.

Aus diesem Verhalten liesse sich schliessen, dass die Schwefel-

säurereste hier nicht in den Rosanilinkern, sondern dass sie in die substituirenden Phenylgruppen eingreifen.

Die Sulfosäuren sind sämmtlich amorph und zeigen die blaue Farbe der Triphenylrosanilinsalze. Die Salze der Säuren dagegen sind farblos und daher wohl, analog dem freien Triphenylrosanilin, Carbinolderivate.

Monosulfosäure, $C_{38}H_{30}N_3(HSO_3)$,

ist das erste Einwirkungsprodukt der Schwefelsäure auf Anilinblau. Die freie Säure ist ein im Wasser unlöslicher blauer, amorpher Niederschlag. Die Salze sind farblos oder nur schwach gefärbt, in Wasser leicht löslich und nicht krystallisirbar. Das Natronsalz bildet das Alkaliblau des Handels.

Das Salz hat, abweichend von anderen Sulfosäuren, die Eigenschaft, sich aus schwach alkalischer Lösung auf der Wollen- und Seidenfaser zu fixiren.

Augenscheinlich ist es hier die basische Gruppe des Rosanilins, welche diese Fixirung veranlasst. Die direkt entstehende Färbung ist wenig intensiv, erst durch Behandlung mit verdünnter Säure (Aviviren) und dadurch bewirktes Freimachen der Sulfosäure erhält die Faser die werthvolle blaue Farbe. Das Alkaliblau kommt hauptsächlich in der Wollfärberei zur Verwendung.

Disulfosäure, $C_{38}H_{29}N_3(HSO_3)_2$,

entsteht durch weitere Einwirkung von Schwefelsäure auf die vorige. Die Säure ist in reinem Wasser löslich, unlöslich jedoch in verdünnter Schwefelsäure, und wird daher noch aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser gefällt.

Mit Basen bildet sie zwei Reihen von Salzen, von denen die sauren blau gefärbt, im trockenen Zustande kupferglänzend, die neutralen farblos sind. Das saure Natronsalz bildet den, unter dem Namen „Wasserblau für Seide“ zur Verwendung kommenden Farbstoff.

Tri- und Tetrasulfosäure.

Entstehen durch längere Einwirkung von Schwefelsäure bei höherer Temperatur. Sie unterscheiden sich von der Disulfosäure dadurch, dass sie aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser nicht gefällt werden. Bei ihrer Darstellung wird deshalb die Schwefelsäure mit Kalk übersättigt, das lösliche Kalksalz vom niederfallenden Gyps getrennt und schliesslich in das Natronsalz verwandelt.

Das in den Handel kommende „Wasserblau für Baumwolle“ ist vermuthlich ein Gemenge beider Säuren oder von ihren sauren Natronsalzen.

Alle als „Wasserblau“ verwendeten Farbstoffe werden auf Wolle und Seide unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Baumwolle wird meist mit Alaun und Seife, oder auch mit Tannin und Brechweinstein gebeizt.

Aus dem Pararosanilin entsteht bei Behandlung mit Anilin und Benzoësäure ein Triphenylderivat, welches sich durch eine sehr reine grünstichige Nüance auszeichnet. Es findet neuerdings starke technische Verwendung und scheint das Diphenylaminblau fast verdrängt zu haben.

Homologe des Anilinblaus sind durch Einwirkung von Toluidinen auf Rosanilin unter analogen Bedingungen dargestellt worden. Dieselben besitzen meist eine rothstichige, trübe Nüance. Auch Naphtylrosaniline sind durch Einwirkung der Naphtylamine auf Rosanilin zu erhalten. Für die Farbenindustrie sind diese Körper ohne Bedeutung.

Diphenylaminblau

(Girard und de Laire, Jahresber. 1867, pag. 963).

Durch Erhitzen des Diphenylamins mit Sesquichlorkohlenstoff (C_2Cl_6) oder Oxalsäure entsteht ein blauer Farbstoff von sehr rein blauer Nüance.

Zur technischen Darstellung desselben erhitzt man ein Gemisch von Diphenylamin mit Oxalsäure längere Zeit auf 110—120°. Der entstandene Farbstoff, von welchem sich kaum mehr als 10 Procent des angewandten Diphenylamins bilden, wird durch successive Behandlung mit Alkohol, in welchem er fast unlöslich ist, gereinigt. Er kommt meist in Form seiner höheren Sulfosäuren (Wasserblau) in den Handel und wird fast ausschliesslich in der Seide- und Baumwollfärberei angewandt.

Ob dieses Blau mit dem Triphenylpararosanilin identisch ist, wie es seiner Bildung gemäss zu vermuthen wäre, ist bis jetzt noch nicht festgestellt worden. Aehnliche, vielleicht mit dem Diphenylaminblau identische Körper entstehen durch Behandlung des Methyldiphenylamins mit Oxydationsmitteln, z. B. mit gechlorten Chinonen (*15*).

Unter dem Namen „Bleu de Mulhouse“ stellten Gros, Renaud und Schäfer einen blauen Farbstoff durch Einwirkung von alkalischer Schellacklösung auf Rosanilin dar.

Persoz, de Luyne und Calvetet erhielten (1861) durch Einwirkung von wasserfreiem Zinnchlorid auf Anilin (reines?) einen blauen wasserlöslichen Farbstoff.

Die Zusammensetzung dieser Körper ist nicht bekannt, ebensowenig finden dieselben technische Verwendung (*41*).

Aldehydgrün.

Bei der Behandlung des Rosanilins mit Aldehyd und concentrirter Schwefelsäure entsteht ein violetter Farbstoff von unbekannter Constitution, welcher durch unterschwefligsaures Natron in saurer Lösung in einen schwefelhaltigen grünen Farbstoff übergeführt wird (*42*).

Man erhitzt für die Darstellung des Körpers ein Gemisch von Rosanilin, Aldehyd und Schwefelsäure, bis sich das Produkt mit blauvioletter Farbe in Wasser löst und giesst dasselbe dann in eine sehr verdünnte Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Es scheidet sich viel Schwefel und mit diesem eine graue Substanz ab, während die filtrirte Lösung eine schöne grüne Farbe besitzt. Der grüne Körper lässt sich mit Chlorzink oder essigsaurem Natron fällen, im ersteren Falle wahrscheinlich in Form des Chlorzinkdoppelsalzes, im zweiten in Form der freien Base. Auf Seide und Wolle färbt er sich nach Art der basischen Farbstoffe. Das Aldehydgrün fand vor Entdeckung des Jodgrüns in der Färberei eine ziemlich starke Verwendung. Es wurde in Form des Chlorzinkdoppelsalzes meist als Paste in den Handel gebracht oder in den Färbereien selbst dargestellt und als Lösung verwendet. Ausserdem wurde das Tannat, welches durch Fällen der Farbstofflösung mit Tannin erhalten wird, mit Essigsäure auf Kattune gedruckt und durch Dämpfen fixirt.

Nach Hofmann (*43*) besitzt das Aldehydgrün die Zusammensetzung $C_{22}H_{27}N_3S_2O$. Das Aldehydgrün bildet ein grünes, nicht krystallinisches Pulver, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist, sich aber in schwefelsäurehaltigem Alkohol löst.

Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe (*1*).

Vom Diphenylnaphtylmethan leiten sich verschiedene Farbstoffe in ähnlicher Weise ab, wie die bisher beschriebenen vom Diphenylmethan. Solche Körper entstehen namentlich durch Einwirkung substituirter Naphtylamine auf Tetramethyldiamidobenzophenon unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel.

Statt des letzteren Körpers kann ebenfalls das daraus erhaltene Chlorid und das Benzhydrol angewandt werden. Der durch Einwirkung von Phenyl α Naphtylamin auf diese Körper erhaltene Farbstoff kommt unter dem Namen Victoriablau in den Handel, er besitzt vermuthlich die Constitution:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4 \\ (CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix} > C - C_{10}H_7 \atop \quad | \atop NC_6H_5$$

und entsteht nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2NC_6H_4CO.C_6H_4N(CH_3)_2 + C_{10}H_7NHC_6H_5 = C_{33}H_{32}N_3 + H_2O.$$

Wendet man statt des Naphtylphenylamins das pToluylαNaphtylamin $pC_7H_7NHC_{10}H_7$ an, so entsteht ein unter dem Namen Nachtblau zur Verwendung kommender Farbstoff.

Victoriablau und Nachtblau kommen in Form ihrer Chlorhydrate in den Handel. Sie sind schön blaue wasserlösliche Farbstoffe, welche ähnlich wie das Methylenblau die tannirte Baumwolle färben, leider jedoch nur eine geringe Lichtbeständigkeit besitzen.

Sie zeigen im Allgemeinen die Reaktionen der Rosanilinfarbstoffe. Alkalien fällen daraus die röthlich braune Base, ein Säureüberschuss führt die blaue Farbe in Gelbbraun über.

B. Rosolsäurefarbstoffe.

Diese Farbstoffe stehen zu den Rosanilinfarbstoffen in naher Beziehung und sind gewissermassen als Rosaniline aufzufassen, in denen der Stickstoff durch sauerstoffhaltige Gruppen ersetzt ist.

Die Rosolsäurefarbstoffe sind, analog den gefärbten Salzen des Rosanilins, Anhydride eines Carbinols. So ist z. B. das Aurin, $C_{19}H_{14}O_3$, als Anhydrid eines unbekannten Trioxytriphenylcarbinols

$$HOC_6H_4 - \underset{\underset{HO}{|}}{C} < \begin{matrix}C_6H_4HO \\ C_6H_4HO\end{matrix} \quad (12).$$

aufzufassen.

Die Körper besitzen sämmtlich sauren Charakter und sind in freiem Zustande gelb gefärbt, während sich die Salze in Wasser mit prächtig rother Farbe lösen. Da sie sich auf die Zeugfaser nur unvollkommen fixiren lassen, sind sie für die Färberei fast ohne Bedeutung, und finden nur in Form ihrer Lacke in der Tapeten- und Papierindustrie Verwendung.

Aurin, Pararosolsäure,

$$(HO\,C_6H_4)_2 = \underline{C - C_6H_4O}$$ (*12*).

Das Aurin bildet sich durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure (*44*) auf 120—130°, ferner durch Erhitzen von Phenol mit Ameisensäure und Zinnchlorid (*45*), durch Kochen der Diazoverbindung des Pararosanilins mit Wasser (*12*), durch Erhitzen von Dioxybenzophenonchlorid (*46*) mit Phenol und durch Einwirkung von Salicylaldehyd auf Phenol bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure (*47*). Für seine Darstellung erhitzt man 6 Th. Phenol mit 3 Th. Schwefelsäure und 4 Th. entwässerter Oxalsäure etwa 24 Stunden auf 120—130°, kocht wiederholt mit Wasser aus, löst den Rückstand in heissem Alkohol, leitet Ammoniak ein und kocht den entstandenen Niederschlag mit Essigsäure (*48*) oder Salzsäure.

Vergleiche ferner (*49*).

Das Aurin bildet dunkelrothe, rhombische Krystalle oder grünglänzende, rothe Nadeln. Es ist nicht schmelzbar. Es löst sich mit gelbrother Farbe in Alkohol und Eisessig, mit fuchsinrother Farbe in Alkalien. Mit Alkalibisulfiten bildet es farblose, leicht lösliche Verbindungen, welche durch Säuren zersetzt werden.

$KHSO_3C_{19}H_{14}O_3$, farblose Täfelchen.

Mit Salzsäure bildet das Aurin sehr lose Verbindungen.

Durch Reduktionsmittel wird es in Leukoaurin, $C_{19}H_{16}O_3$, (Trioxytriphenylmethan) übergeführt. Wässriges Ammoniak verwandelt es bei 120° in Pararosanilin (*13*).

Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Phenol und Dioxybenzophenon. Nebenprodukte bei der Aurindarstellung: siehe die Originalabhandlungen (*49*).

Rosolsäure,

$$C_{20}H_{16}O_3 = \begin{matrix} OHC_6H_4 - \\ OH - \\ CH_3 - \end{matrix} C_6H_3 - C - C_6H_4. \quad (C \text{ und } C_6H_4 \text{ über } O \text{ verbunden})$$

Entsteht durch Kochen der Diazoverbindung des Rosanilins, $C_{20}H_{19}N_3$, mit Wasser (*50*), ferner durch Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Kresol mit Arsensäure und Schwefelsäure (*49*).

Vermuthlich ist die von Runge (*51*) im Jahre 1834 aus den Destillationsrückständen des rohen Phenols dargestellte „Rosolsäure“ mit der hier behandelten identisch.

Die Rosolsäure bildet unschmelzbare, grünglänzende Krystalle. Sie ist fast unlöslich in Wasser und löst sich ziemlich leicht mit orangegelber Farbe in Alkohol und Eisessig. In Alkalien löst sie sich mit rother Farbe. Verbindet sich mit Bisulfiten zu farblosen, löslichen Körpern und zeigt im Uebrigen das Verhalten des Aurins. Durch Reduktionsmittel wird sie in Trioxydiphenyltoluylmethan, $C_{20}H_{18}O_3$ (Leukorosolsäure), übergeführt. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt die Rosolsäure in Dioxyphenyltolylketon und Phenol (*31*).

Vom Aurin leiten sich zwei Produkte ab, welche unter dem Namen des „rothen Corallin (*52*) oder Päonin“ und „Azulin“ (*53*) technische Verwendung gefunden haben.

Ersterer Körper entsteht beim Erhitzen des rohen Aurins mit Ammoniak unter Druck, und ist vermuthlich ein Zwischenprodukt zwischen Aurin und Pararosanilin, in welchem Hydroxyle durch Amidogruppen ersetzt sind.

Das Azulin dagegen, welches durch Einwirkung von Anilin auf Aurin entsteht, dürfte ein theilweise durch Anilinreste substituirtes Aurin sein. Vor Entdeckung des Anilinblaus hat dasselbe ziemlich starke Verwendung gefunden.

Pittakall (Eupittonsäure).

Im Jahre 1835 beobachtete Reichenbach (*54*), dass gewisse Fraktionen des Buchenholzkreosots beim Behandeln mit Barytwasser an der Luft einen blauen Farbstoff bilden.

Die Bildung ähnlicher Produkte wurde neuerdings von Grätzel beobachtet, was Liebermann und später A. W. Hofmann zur Untersuchung derselben veranlasste.

Liebermann legte einem von ihm untersuchten Farbstoff, dessen Identität mit dem Pittakall Reichenbach's nicht völlig erwiesen wurde, den Namen Eupitton oder Eupittonsäure (*55*) bei. Durch spätere Untersuchungen von Hofmann (*56*) wurde die Constitution und die Bildungsweise des Körpers aufgeklärt.

Eupittonsäure, Hexaoxymethylaurin (*55*)

$$C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3$$

entsteht durch Einwirkung von Kohlenstoffsesquichlorid (C_2Cl_6) auf eine Lösung von 2 Mol. Pyrogalloldimethyläther und 1 Mol. Methylpyrogalloldimethyläther in alkoholischer Kalilauge bei 160—170°,

sowie durch Einwirkung von Luft auf die alkalische Lösung beider Aether (*56*).

Die Eupittonsäure bildet orangegelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln, welche bei 200° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet Salze, deren Lösungen blau gefärbt sind. Dieselben werden durch einen Alkaliüberschuss gefällt. Mit Schwermetallen (Pb, Sn) bildet sie blaue, schwer lösliche Lacke. Mit Säuren geht sie, analog den Rosolsäuren, lose Verbindungen ein.

Dimethyläther (*56*), $C_{25}H_{24}O_9(CH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Natronsalz. Goldgelbe, bei 242° schmelzende Nadeln.

Diäthyläther (*56*), $C_{25}H_{24}O_9(C_2H_5)_2$. Schmelzp. 202°.

Diacetat (*56*), $C_{25}H_{24}(C_2H_3O)_2O_9$. Gelbe, bei 265° schmelzende Nadeln. Durch Oxydation des Pyrogalloldiäthyläthers mit Methylpyrogalloldimethyläther entsteht das der Eupittonsäure analoge Tetraoxyäthyl-Dioxymethylaurin (*56*):

$$C_{19}H_8(OCH_3)_2(OC_2H_5)_4O_3.$$

Dieser Körper bildet ziegelrothe, in Aether lösliche Nadeln.

Hexaoxymethyl-Pararosanilin (*56*), $C_{25}H_{31}N_3O_7 = C_{19}H_{13}(OCH_3)_6N_3O$.

Entsteht, wenn die Eupittonsäure einige Stunden mit wässrigem Ammoniak unter Druck auf 160—170° erhitzt wird. Die Bildung dieses Körpers ist der Umwandlung des Aurins in Pararosanilin analog. Die entstehende Base bildet haarfeine, farblose Nadeln, welche sich an der Luft schnell blau färben. Durch Erhitzen mit Wasser wird sie unter Ammoniakabspaltung in Eupittonsäure zurückverwandelt.

Die einsäurigen Salze dieser Base sind blau, die mehrsäurigen (dreisäurigen?) gelblich gefärbt. Eine technische Verwendung scheinen die Eupittonsäurefarbstoffe bisher nicht gefunden zu haben.

Farbstoffe aus Benzotrichlorid und Phenolen.

Benzotrichlorid wirkt nach Döbner (*57*) auf Phenole in ähnlicher Weise wie auf Dimethylanilin. Die hier entstehenden Farbstoffe sind der Rosolsäure in ihrer Constitution verwandt, Derivate des Triphenylmethans, und enthalten ein mit dem Methankohlenstoff und einem Benzolkern gebundenes Sauerstoffatom. Sie sind jedoch durch-

weg nur in zwei Benzolkernen durch sauerstoffhaltige Radikale substituirt, während das dritte Benzol frei ist.

Der erste Repräsentant dieser Klasse entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. Phenol auf 1 Mol. Benzotrichlorid und wird von Döbner als Benzaurin bezeichnet. Das Benzaurin steht zum Dioxytriphenylmethan in derselben Beziehung, wie das Aurin zum Trioxytriphenylmethan. Seine Constitutionsformel ist demnach folgende:

$$C_6H_5 - C \begin{cases} C_6H_4HO \\ C_6H_4 - O. \end{cases}$$

Das Benzaurin bildet harte, metallglänzende Krusten, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Eisessig mit gelber Farbe löslich. Alkalien lösen es mit violetter Farbe, Säuren fällen es daraus in Form von gelben Flocken. Mit Alkalibisulfiten bildet es, analog den Rosolsäurefarbstoffen, eine in Wasser lösliche Verbindung.

Durch Reduktion wird es in Dioxytriphenylmethan übergeführt, welches aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln (Schmelzpunkt 161°) krystallisirt. Das Benzaurin färbt in saurem Bade Wolle und Seide gelb.

Durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Resorcin (*57*) entsteht ein analoger Körper, das Resorcinbenzëin, $C_{19}H_{14}O_4$. Durch Brom wird dasselbe in das Tetrabromderivat übergeführt, welches Seide mit eosinartiger Nüance färbt.

Eine technische Verwendung haben alle diese Farbstoffe bis jetzt nicht gefunden.

Durch Erhitzen von Resorcin mit Oxalsäure und Schwefelsäure entsteht nach Baeyer (*58*) ein gelber Farbstoff, welcher vielleicht mit Euxanthon identisch ist. Nach Claus und Andreae (*59*) besitzt derselbe die Zusammensetzung $C_{13}H_8O_4$. Gukassianz (*60*) erhielt in derselben Reaktion zwei Körper, denen er beiden die Formel $C_{14}H_8O_5$ zuertheilt.

J. Rosicki (*61*) erhielt aus dem Resorcin durch Erhitzen mit Isobernsteinsäure und Schwefelsäure einen Farbstoff, den er Resorcinisosuccinëin nennt.

Derselbe besitzt die Zusammensetzung des Brasilëins, $C_{16}H_{14}O_5$, und ist in seinen Eigenschaften diesem ähnlich.

C. Phtaleïne (*62*).

Unter der Bezeichnung Phtaleïne kennt man eine Farbstoffgruppe, welche sich ebenfalls vom Triphenylmethan ableitet, aber von den früher beschriebenen Rosanilin- und Rosolsäurefarbstoffen scharf gesondert werden muss. Während bei Letzteren die chromophore Gruppe die Parastellung einnimmt, besetzt dieselbe in den Phtaleïnen zwei benachbarte (Ortho-) Stellen.

Als Chromophor fungirt hier der Laktonring

$$\begin{matrix} & \| & \\ — & C — O & \\ — & CO & \end{matrix}$$

welcher in einem Benzolrest zwei Orthostellen besetzt, während gleichzeitig ein Kohlenstoffatom desselben mit zwei andern Benzolkernen verbunden ist.

Mit Bezug auf die farbgebende Gruppe stehen die Phtaleïne in einiger Beziehung zu den Verbindungen der Indigoreihe, welche den Laktam- oder Laktimring

$$\begin{matrix} C — CO \\ — NH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C — COH \\ — N = \end{matrix} \quad \text{enthalten.}$$

Die Phtaleïne leiten sich sämmtliche von dem Phtalophenon, dem inneren Anhydrid der Triphenylcarbinolcarbonsäure ab.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ C_6H_4COOH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} O \\ C_6H_4 \end{matrix} > CO$$

Triphenylcarbinolcarbonsäure. Phtalophenon.

Diese Säure ist im freien Zustande nicht existenzfähig, sondern nur in Form ihrer Salze beständig. Der Zusammenhang des Phtalophenons mit dem Triphenylmethan ist jedoch leicht festzustellen. Durch Behandeln mit Alkalien geht es in Triphenylcarbinolcarbonsäure über, welche sich durch Zinkstaub zu Triphenylmethancarbonsäure reduciren lässt. Beim Erhitzen liefert Letztere unter Kohlensäureabspaltung Triphenylmethan.

Das Phtalophenon besitzt selbst keinen Farbstoffcharakter, derselbe kommt erst durch Eintritt von Hydroxylgruppen in die beiden Phenylgruppen zum Vorschein.

Die Phtaleïne (hydroxylirte Phtalophenone) entstehen fast ausschliesslich durch Einwirkung von Phenolen auf Phtalsäureanhydrid.

Die Stellung der Hydroxyle zu dem Methankohlenstoff ist hier von grosser Bedeutung für den Farbstoffcharakter.

Bei den einfachen Phenolen, z. B. bei der Bildung des Phenol-

phtaleïns findet die Condensation vermuthlich in der Parastellung zum Hydroxyl statt. Die so entstehenden Körper besitzen meist nur einen schwach entwickelten Farbstoffcharakter, sie sind an sich farblos und bilden nur gefärbte Salze. Wirkliche Farbstoffe bilden nur solche Phenole, welche zwei Hydroxyle in der Metastellung enthalten, wie z. B. das Resorcin und das Pyrogallol. Vermuthlich tritt hier der Methankohlenstoff ebenfalls zu der einen Gruppe in Parastellung und steht alsdann zur andern in Ortho. Meistens tritt aber hier eine Anhydrisation zwischen zwei Hydroxylen ein.

Mit Ausnahme des bis jetzt noch wenig bekannten Rhodamins sind alle in der Technik angewandten Phtaleïne „Säurefarbstoffe“.

Das Chromophor der Phtaleïne ist ein säurebildendes, und ertheilt daher den Hydroxylen stark saure Eigenschaften, welche durch Eintritt von Halogenen oder Nitrogruppen in den Kohlenwasserstoffkern noch bedeutend verschärft wird. Auffallend ist hier der Einfluss der Halogene auf die Farbennüance.

Durch Reduktionsmittel werden die gefärbten Phtaleïne in die farblosen Phtaline übergeführt, welche nichts anderes sind, als Derivate der Triphenylmethancarbonsäure

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} O \\ C_6H_4 \end{matrix} > CO + H_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ C_6H_4 - COOH \end{matrix}$$

Phtalophenon. Triphenylmethancarbonsäure.

Die meisten Phtaleïne werden durch energische Wasserentziehung unter Abspaltung eines Phenolmoleküls in Derivate des Anthrachinons übergeführt (*62*).

Von den zahlreichen Phtaleïnen sind im Vorstehenden nur diejenigen berücksichtigt, welche als Farbstoffe von Wichtigkeit sind oder ein theoretisches Interesse beanspruchen.

Phenolphtaleïn (*62*) (Dioxyphtalophenon)

$$(OHC_6H_4)_2 = \underset{\underset{C_6H_4}{|}}{C} - O > CO.$$

Entsteht aus Phenol und Phtalsäureanhydrid unter dem wasserentziehenden Einfluss concentrirter Schwefelsäure. Das freie Phtaleïn bildet farblose gegen 250° schmelzende Krystalle, löst sich in Alkalien mit rother Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder farblos abgeschieden. Durch überschüssige Kali- oder Natronlauge wird die Lösung entfärbt.

Beim Schmelzen mit Kali liefert das Phenolphtaleïn Benzoësäure und Dioxybenzophenon.

Auf der oben erwähnten Farbenveränderung durch Alkalien (freie oder kohlensaure, aber nicht doppeltkohlensaure) beruht die Anwendung des Phtaleïns als Indikator beim Titriren.

Fluoresceïn

$$\begin{array}{l} HO-C_6H_3 \\ O \diagdown\!\!\diagup \;\; \rangle C - O \\ HO-C_6H_3 \quad \;\; | \quad\; | \\ \qquad\qquad\quad C_6H_4CO \end{array}$$ (62, 63).

(Inneres Anhydrid des Resorcinphtaleïns.)

Das Fluoresceïn entsteht durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 2 Mol. Resorcin und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid auf 190—200°. Das Fluoresceïn ist das wichtigste Ausgangsmaterial zur technischen Darstellung der Phtalsäurefarbstoffe. Es bildet im reinen Zustande in Alkohol schwer, in Eisessig leichter lösliche dunkelgelbe Krystalle. In Wasser ist es fast unlöslich, löst sich jedoch leicht in Alkalien zu einer gelbrothen, namentlich im verdünnten Zustande leuchtend grün fluorescirenden Flüssigkeit. Durch Säuren wird es daraus als gelbes Pulver abgeschieden. Für die technische Darstellung des Körpers ist die Anwendung durchaus reiner Materialien nöthig, da ein unreines Fluoresceïn nur schwierig zu reinigen ist.

Durch Einwirkung von Dichlor- und Tetrachlorphtalsäureanhydrid auf Resorcin entstehen entsprechend gechlorte Fluoresceïne. Diese sind durchaus verschieden von den durch direktes Chloriren des Fluoresceïns erhaltenen Körpern. Bei letzterer Operation tritt Chlor (ebenso wie Brom und Jod) stets in die Resorcinreste ein. Die mittels der gechlorten Phtalsäuren dargestellten Fluoresceïne bilden das Ausgangsmaterial für eine Reihe sehr schöner Phtaleïnfarbstoffe, welche E. Nölting in die Farbentechnik eingeführt hat.

Die gechlorten Fluoresceïne unterscheiden sich von dem chlorfreien Körper durch eine etwas röthlichere Farbe.

Eosin.

Wird Fluoresceïn mit Brom behandelt, so erfolgt die Substituirung des in den Resorcinresten enthaltenen Wasserstoffs durch Brom. Es können im Fluoresceïn vier Wasserstoffatome durch Brom ersetzt werden und das entstehende Produkt ist das Tetrabromfluoresceïn, $C_{20}H_8O_5Br_4$ (*63*).

Sowohl letzteres, als auch die niedrigeren Bromirungsprodukte des Fluoresceïns sind schön rothe Farbstoffe, und zwar ist die Nüance derselben um so gelblicher, je weniger, und um so bläulicher, je mehr Brom darin enthalten ist.

Das reine Tetrabromfluoresceïn (*63*) krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen, alkoholhaltigen Krystallen. Es ist in Wasser fast unlöslich, bildet jedoch mit Alkalien leicht lösliche, zweibasische Salze, deren Lösung eine schön gelbe Fluorescenz zeigt.

Mineralsäuren scheiden aus dieser Lösung die Farbsäure in Form eines gelbrothen Niederschlags ab.

Essigsäure zersetzt die Salze nur unvollkommen. Mit Blei, Zinn, Thonerde etc. bildet es schön gefärbte, unlösliche Lacke.

Das Tetrabromfluoresceïn, sowie die niedrigeren Bromirungsstufen bilden in Form ihrer Natrium- und Kaliumsalze die verschiedenen im Handel vorkommenden Marken des „wasserlöslichen Eosins".

Auf Wolle und Seide erzeugen sie im schwach sauren Bade prachtvoll rothe Nüancen. Die Seidenfärbungen zeichnen sich namentlich durch ihre eigenthümliche gelbrothe Fluorescenz aus.

Von den vier Bromatomen befinden sich je zwei in einem Resorcinreste. Durch Reduction mit Natriumamalgam werden die Bromatome wieder durch Wasserstoff ersetzt, und es entsteht schliesslich durch Wasserstoffaddition das farblose Fluorescin, $C_{20}H_{14}O_5$, welches bei der Oxydation in Fluoresceïn übergeht. Durch Schmelzen mit Kali wird es in Phtalsäure und Dibromresorcin (*64*) gespalten.

Für die technische Bromirung des Fluoresceïns sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden.

Man hat z. B. eine alkalische Fluoresceïnlösung mit einer Lösung des berechneten Broms in Alkali (Bromür-Bromat) gemischt, und alsdann durch Zusatz von Säure das Fluoresceïn und das Brom gleichzeitig in Freiheit gesetzt. Es scheint sich dieses Verfahren nicht bewährt zu haben, und man nimmt gegenwärtig das Bromiren allgemein in alkoholischer Lösung vor. Fluoresceïn wird in Weingeist möglichst fein suspendirt, dann unter guter Kühlung das Brom allmählich hinzugefügt. Um die bei der Reaction entstehende Bromwasserstoffsäure auszunutzen, fügt man eine berechnete Menge von Kaliumchlorat hinzu, welches aus der Bromwasserstoffsäure wieder Brom frei macht. Auf diese Weise wird die Hälfte des Broms erspart, und es sind daher zur Erzeugung des Tetrabromfluoresceïns

nur vier Bromatome nöthig, während unter den gewöhnlichen Bedingungen vier weitere Bromatome als Bromwasserstoffsäure austreten, mithin acht Bromatome verbraucht werden.

Aether der Eosine (*63*).

Die durch Behandeln der Eosinsalze (namentlich des Tetrabromfluoresceïnkaliums) mit Chlor oder Jodmethyl oder Bromäthyl erhaltenen Monomethyl- und Monoäthyläther bilden Farbstoffe, welche an Schönheit der Nüance die Eosine noch übertreffen und im Allgemeinen einen etwas bläulicheren Ton besitzen.

Da sie noch eine freie Hydroxylgruppe enthalten, sind sie einbasische Säuren. Ihre Salze lösen sich weder in Wasser noch in absolutem Alkohol, mit ziemlicher Leichtigkeit jedoch in 50 proc. Weingeist. Die Lösung zeigt eine prachtvolle Fluorescenz.

Das Kaliumsalz des Monoäthyl-Tetrabromfluoresceïns,

$$C_{20} H_6 Br_4 O_5 \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_2 H_5}{\diagdown K},$$

bildet grössere, rubinrothe Krystalle, welche einen prachtvoll grünen Flächenschimmer zeigen.

Unter dem Namen „Spriteosin“ oder „Primerose à l'alkohol“ finden die Eosinäther, namentlich der Aethyläther in Form des Natron- oder Kalisalzes, ziemlich starke Verwendung in der Seidenfärberei. Man löst sie für den Gebrauch in verdünntem Weingeist, und setzt die Lösung allmählich dem mit Essigsäure angesäuerten Färbebade zu.

Ausser den hier beschriebenen Körpern existiren noch farblose Aether des Eosins. Dieselben werden durch Erhitzen von Eosinsilber mit Alkyljodiden erhalten (*63*).

Jodderivate des Fluoresceïns.

Unter dem Handelsnamen „Erythrosin“ kommen die den Eosinen entsprechenden Jodderivate des Fluoresceïns (namentlich das Tetrajodfluoresceïn, $C_{20} H_8 J_4 O_5$), in Form ihrer Alkalisalze in den Handel. Sie sind in Wasser löslich, zeigen im Allgemeinen einen viel bläulicheren Ton als die entsprechenden Eosine und unterscheiden sich von diesen dadurch, dass ihre alkalischen Lösungen nicht fluoresciren.

Das Erythrosin, welches je nach seinem Jodgehalte in ver-

schiedenen Marken in den Handel kommt, lässt sich in Form seines Thonerdelacks auf Baumwolle fixiren und findet deshalb in der Baumwollenfärberei, ausserdem aber auch in der Papierfärberei eine ziemlich starke Verwendung.

Dinitrodibromfluoresceïn, $C_{20}H_8Br_2(NO_2)_2O_5$ (*62*).

Entsteht durch Behandlung des Dinitrofluoresceïns mit Brom, sowie durch Behandlung des Di- oder Tetrabromfluoresceïns mit Salpetersäure. Technisch wird es durch Behandeln des Dibromfluoresceïns mit Salpetersäure in alkoholischer Lösung dargestellt. Das reine Tetranitrodibromfluoresceïn bildet gelbe, in Alkohol und Eisessig schwer lösliche Nadeln. Es ist eine starke zweibasische Säure und bildet mit Alkalien leicht in Wasser lösliche Salze, deren Lösung nicht fluorescirt, im concentrirten Zustande gelb, im verdünnten rosenroth ist.

Das Natronsalz kommt unter dem Handelsnamen „Eosinscharlach", „Kaiserroth", „Safrosin" oder „Lutetienne" in den Handel.

Auf Wolle erzeugt der Farbstoff ein schönes, etwas blaustichiges Roth, mit gelben Farbstoffen giebt er schöne Scharlachtöne. Der Körper fand namentlich vor Entdeckung der rothen Azofarbstoffe Verwendung in der Wollfärberei. Seitdem hat seine Anwendung bedeutend abgenommen.

Tetrabromdichlorfluoresceïn,
$C_{20}H_6Cl_2Br_4O_5$, und
Tetrabromtetrachlorfluoresceïn,
$C_{20}H_4Cl_4Br_4O_5$.

Werden durch Bromiren der oben erwähnten Di- und Tetrachlorfluoresceïne analog dem Eosin erhalten.

Die wasserlöslichen Alkalisalze dieser Säuren bilden die verschiedenen Marken des unter dem Namen „Phloxin" in den Handel kommenden Farbstoffes.

Die Aethyläther derselben, welche analog den Eosinäthern und in verdünntem Weingeist löslich sind, kommen unter dem Namen „Cyanosin" zur Verwendung.

Die Tetrajodderivate des Di- und Tetrachlorfluoresceïns bilden den färbenden Bestandtheil des unter dem Namen „Rose bengale" zur Verwendung kommenden Produktes.

Alle diese, mit Hilfe der chlorirten Phtalsäuren dargestellten Farbstoffe zeichnen sich vor den entsprechenden Derivaten des gewöhnlichen Fluoresceïns durch eine viel blaustichigere, prachtvoll rosenrothe Nüance aus, und finden namentlich in der Seidenfärberei Verwendung. Von allen diesen Körpern besitzt das mittelst der Tetrachlorphtalsäure erhaltene Rose bengale die blaustichigste, das mit Hilfe der Dichlorphtalsäure erhaltene Phloxin die gelbstichigste Nüance.

Selbstverständlich lassen sich auch hier durch Einführung von mehr oder weniger Brom und Jod die Farbnüancen beliebig variiren. Die gechlorten Phtalsäuren sind zuerst von E. Nölting in die Farbenindustrie eingeführt worden.

Rhodamin.

Die Phtaleïne des Metaamidophenols und seiner Derivate kommen neuerdings unter obigem Namen als Farbstoffe zur Verwendung und zeichnen sich durch eine prachtvolle Nüance aus, welche die aller übrigen rothen Farbstoffe an Schönheit übertrifft.

Das Rhodamin des Handels scheint hauptsächlich das Phtaleïn des Diäthylmetaamidophenols zu sein. Metaamidophenol, sowie seine Alkylderivate condensiren sich mit Phtalsäureanhydrid nur bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure.

Vermuthlich ist das einfachste Rhodamin dem Fluoresceïn analog constituirt und es kommt ihm die Constitutionsformel:

$$O \begin{array}{l} \diagup H_2N\,C_6H_3 \diagdown \\ \diagdown H_2N\,C_6H_3 \diagup \end{array} C \begin{array}{l} \diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown O \;\text{---} \diagup \end{array} CO$$

zu. Abweichend von den übrigen Phtaleïnen zeigt das Rhodamin basische Eigenschaften. Es bildet in Wasser lösliche Salze, aus denen Alkalien die Base nicht abscheiden. Ueberschüssige Mineralsäuren färben die Lösung gelb.

Die Nüance des Rhodamins ist ein prachtvolles Roth, welches auf Seide eine bisher nicht übertroffene Fluorescenz zeigt.

Galleïn und Coeruleïn (*65*).

Galleïn. Bei Einwirkung von Pyrogallol auf Phtalsäureanhydrid findet in erster Linie eine Condensation zu einem dem Fluoresceïn

analogen Phtaleïnanhydrid statt, dasselbe erleidet jedoch gleichzeitig Oxydation durch den Luftsauerstoff und zwei Hydroxylgruppen gehen dabei in Chinonsauerstoff über. Dem so entstehenden Galleïn kommt die Formel:

```
HO—
O——C6 H2            C6 H4
|  O                        CO
|         C
|                 O
O——C6 H2
 OH
```

zu.

Es unterscheidet sich also vom Fluoresceïn nur durch die Gegenwart zweier Chinonsauerstoffatome, welche auf zwei Benzolkerne vertheilt sind.

Man stellt das Galleïn meist durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Gallussäure auf 200° dar. Letztere geht dabei unter Kohlensäureabspaltung in Pyrogallol über, welches sich mit der Phtalsäure condensirt.

Das Galleïn bildet im reinen Zustande grünschillernde Krystalle oder ein braunrothes Pulver, löst sich leicht mit dunkelrother Farbe in Alkohol, schwierig in Aether.

Die Salze mit Alkalien, Kalk und Baryt lösen sich mit rother Farbe in Wasser, ein Alkaliüberschuss färbt die Lösung blau. Durch Reduktion wird es in Hydrogalleïn und schliesslich in Gallin übergeführt. Mit Thonerde und Chromoxyd bildet es grauviolette, unlösliche Lacke. Für die Verwendung des Galleïns in der Druckerei wird es mit Thonerde- oder Chromacetat aufgedruckt. Beim Dämpfen entsteht unter Abspaltung von Essigsäure der Thonerde- oder Chromlack des Galleïns, welcher sich auf der Faser befestigt.

Coerulëin (65), $C_{20}H_8O_6$. Das Coerulëin entsteht, wenn Gallëin mit der zwanzigfachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 200° erhitzt wird.

Das mit Wasser ausgefällte Produkt bildet ein bläulichschwarzes Pulver, welches beim Reiben Metallglanz annimmt. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, löst sich etwas mit grüner Farbe in Eisessig, leicht mit olivengrüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure und mit blauer in heissem Anilin.

Aus heisser concentrirter Schwefelsäure krystallisirt es in warzigen Krystallen. Durch Reduktionsmittel geht es in das rothbraune Coerulin, $C_{20}H_{12}O_6$, über. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bildet es Triacetylcoerulëin, $C_{20}H_9O_6(C_2H_3O)_3$. Mit Alkalibisulfiten

bildet das Coerulëin farblose, lösliche Verbindungen, welche sich beim Kochen sowie durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren leicht zersetzen. Auf der Bildung dieser Verbindungen beruht die Anwendung des Coerulëins in der Kattundruckerei. Man druckt die lösliche Natriumbisulfitverbindung gemischt mit Thonerde- oder Chromacetat auf. Durch Dämpfen der bedruckten Stoffe wird die Bisulfitverbindung zersetzt und das freiwerdende Coerulëin fixirt sich in Gestalt seines Thonerde- oder Chromoxydlacks auf der Zeugfaser.

Man erhält mit Hilfe des Coerulëins dunkelgrüne Töne, dieselben zeichnen sich durch grosse Echtheit, namentlich Beständigkeit gegen Seife aus.

Das Coerulëin liefert bei der Zinkstaubdestillation Phenylanthracen.

Nach Buchka leitet sich dasselbe vom Phenyloxanthranol:

$$\begin{array}{cccc} & & HO & \\ & & | & \\ C_6H_4 & \diagup & C & — C_6H_5 \\ & \diagdown & CO & — C_6H_4 \end{array}$$

ab, und seine Constitution entspricht der nachstehenden Formel:

$$\begin{array}{ccccc} & CO & & OH & \\ C_6H_4 & & C_6H & — O & \\ & C & & O & | \\ & / \backslash & & & \\ O — & C_6H_2 & & — O & \end{array} \quad (66).$$

Glycereïne. Mit obigem Namen bezeichnet Reichl (*67*) eine Reihe von gefärbten Produkten, welche er durch Einwirkung von Phenolen auf Glycerin bei Gegenwart concentrirter Schwefelsäure erhielt. Die Menge der hier gebildeten Farbstoffe ist so gering, dass von einer Reaktion im Sinne einer chemischen Gleichung nicht die Rede sein kann.

Aehnliche Färbungen wie mit Glycerin erhält man auch bei Gegenwart von vielen organischen Säuren, Alkoholen und Zuckerarten.

VI. Chinonimidfarbstoffe.

Eine Reihe von Farbstoffen, welche namentlich die unter der Bezeichnung „Indamine“ und „Indophenole“ bekannten Körper in sich schliesst, leitet sich von den noch unbekannten Imiden des gewöhnlichen Chinons und seinen Analogen ab.

Ersetzt man die Sauerstoffatome des Chinons durch die zweiwerthige Gruppe NH, so erhält man, je nachdem diese Substitution ein- oder zweimal stattfindet, die Verbindungen:

NH ‖ (Ring) ‖ O und NH ‖ (Ring) ‖ NH

Beide Körper sind im freien Zustande unbekannt, existiren jedoch in Form verschiedener Derivate. Unter den einfachsten Derivaten dieser Art ist das Chinonchlorimid und das Chinondichlordiimid zu erwähnen.

NCl ‖ (Ring) ‖ O — Chinonchlorimid.

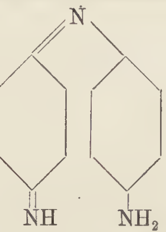
NCl ‖ (Ring) ‖ NCl — Chinondichlordiimid.

Als complicirtere Derivate dieser Körper müssen ferner die oben erwähnten Indamine und Indophenole aufgefasst werden.

Letztere Substanzen entstehen am leichtesten durch Oxydation

eines Paradiamins bei Gegenwart eines Monamins oder Phenols, oder durch Einwirkung des Chinondichlordiimids auf letztere Verbindungen.

Bei der gemeinsamen Oxydation, beispielsweise des Paraphenylendiamins mit Anilin, wird vermuthlich ersteres vorübergehend in das um zwei Wasserstoffatome ärmere Chinondiimid $HN = C_6 H_4 = NH$ übergeführt. Dieses greift bei weiterer Oxydation in den Bezolkern des Anilins, und zwar in die Parastelle zur Amidogruppe ein. Dem entstehenden Indamin muss die Constitutionsformel:



zugeschrieben werden (*1*).

Letztere Constitution des einfachsten Indamins, welche für die ganze Körperklasse typisch ist, ergiebt sich aus folgenden Thatsachen:

Durch Reduktion wird der Körper unter Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen in das Paradiamidodiphenylamin:

$$H_2N - C_6H_4 - NH - C_6H_4 NH_2$$

übergeführt. Da er durch Oxydation dieser Substanz wieder leicht herstellbar ist, so muss Letztere als die Leukobase des Indamins angesehen werden. Dass in dem Indamin das bindende Stickstoffatom ein tertiäres ist, geht aus der Thatsache hervor, dass ein in beiden Amidogruppen substituirtes Paradiamin, z. B. das symmetrische Diäthylparaphenylendiamin,

$$C_2H_5 HN - C_6H_4 - NH C_2H_5,$$

zur Indaminbildung ungeeignet ist. Die Parastellung der Amidogruppe zum Bindestickstoff ergiebt sich aus dem Umstande, dass Paradiamine auf Monamine mit besetzter Parastelle nicht, oder wenigstens in anderer Weise reagiren.

Paradiamine, welche in einer Amidogruppe substituirt sind, reagiren wie primäre, ebenso kann das Monamin ein secundäres oder tertiäres sein. Dabei muss alsdann häufig die Bildung einer Chlorammoniumgruppe

$$\left(= \overset{Cl}{N} (CH_3)_2 \right)$$

angenommen werden.

Dass der Bildung der Indamine eine Bildung der entsprechenden Chinonimide vorangeht, muss aus dem Verhalten einiger tertiären Indamine geschlossen werden. Oxydirt man einerseits Paraphenylendiamin mit Dimethylanilin, andrerseits das unsymmetrische Dimethylparaphenylendiamin ($(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$) mit Anilin, so tritt in beiden Fällen Indaminbildung ein, die entstehenden Produkte sind jedoch nicht identisch, sondern nur isomer, denn sie gehen beim Erhitzen mit Anilin in zwei verschiedene Dimethylsafranine (siehe unten) über.

Dieses Verhalten lässt sich wohl nur so erklären, dass aus dem Paraphenylendiamin zunächst der Körper $HN - C_6H_4NH$, aus dem Dimethylphenylendiamin das Chlormethylat $Cl(CH_3)_2N - C_6H_4NH$ entsteht.

Reagiren beide Körper auf das entsprechende Monamin weiter, so müssen nothwendigerweise zwei verschiedene Indamine entstehen, deren Constitutionsunterschied durch die Formeln 1. und 2. verdeutlicht ist:

N — NH — $N(CH_3)_2$

N — Cl — $N(CH_3)_2$ NH_2

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass ein von Wurster durch Oxydation des Dimethylparaphenylendiamin erhaltener rother Farbstoff nichts anderes ist, als das Chlormethylat des methylirten Chinonimids:

$$Cl(CH_3)_2 \equiv N = C_6H_4NH.$$

Dieser Körper wird durch Reduktionsmittel in Dimethylphenylendiamin zurückverwandelt, auf Monamin oder Phenole reagirt er unter Bildung von Indaminen oder Indophenolen.

In denselben Beziehungen, wie das einfachste Indamin zum Diamidodiphenylamin, stehen nun die Indophenole zu den Analogen des Oxyamidodiphenylamins.

Die Bildung von Farbstoffen durch gemeinsame Oxydation von Paradiaminen mit Monaminen wurde zuerst von R. Nietzki (*48*) im Jahr 1877 beobachtet, welcher später (*1*) die Constitution der Indamine feststellte. Witt entdeckte 1879 die Reaktion des Nitrosodimethylanilins auf Amine und Phenole.

Bernthsen (*36*) hat später nachgewiesen, dass die schwefelhaltigen Farbstoffe, wie das Methylenblau und das Lauth'sche Violett, ebenfalls in diese Farbstoffklasse gehören.

I. Indamine.

Indamin (Phenylenblau)

$$\begin{matrix} H_2N - C_6H_4 \\ HN = C_6H_4 \end{matrix} \equiv N \ (1).$$

Dieser Körper, welcher durch Oxydation des pDiamidodiphenylamins, sowie eines Gemenges gleicher Moleküle pPhenylendiamin und Anilin entsteht, ist als einfachster Repräsentant der Indamine aufzufassen. Er bildet meist in Wasser lösliche, grünlich blaue Salze. Ein Säureüberschuss färbt die Lösung derselben grün und zersetzt sie schnell unter Chinonbildung. Das Jodid scheidet sich auf Zusatz von Jodkalium zu der Lösung des Chlorhydrats in langen grünschillernden Nadeln ab, ist jedoch ebenso wie die übrigen Salze sehr zersetzlich. Reduktionsmittel führen es leicht in pDiamidodiphenylamin über. Beim Erhitzen mit wässriger Anilinsalzlösung entsteht Phenosafranin.

Tetramethylindamin (*1*, *2*, *3*)
(Bindschedler'sches Grün)

$$\begin{matrix} (CH_3)_2\ N - C_6H_4 \\ (CH_3)_2 = N = C_6H_4 \\ Cl \diagup \end{matrix} \equiv N.$$

Entsteht durch gemeinsame Oxydation gleicher Moleküle Di methylparaphenylendiamin und Dimethylanilin (*1*, *2*, *3*). Die Lösung der Salze ist schön grün, Alkalien färben dieselben schön blau. Bei längerer Einwirkung der letzteren entweicht Dimethylamin und es entsteht vermuthlich das Indophenol

$$\begin{matrix} (CH_3)_2N - C_6H_4 \\ O = C_6H_4 \end{matrix} \equiv N.$$

Der Körper ist im Allgemeinen beständiger als der vorige, zersetzt sich jedoch beim Erwärmen mit Säuren ebenfalls unter Bildung von Chinon, neben welchem hier Dimethylamin auftritt.

Durch Reduktionsmittel wird es in Tetramethyldiamidodiphenylamin (*1*) übergeführt.

Jodhydrat $C_{16}H_{20}N_3J$ (*1*). Scheidet sich in Form langer grüner Nadeln aus, wenn die Lösung des Chlorhydrats oder Chlor-

zinkdoppelsalzes mit Jodkalium versetzt wird. Ziemlich löslich in reinem Wasser, unlöslich in Jodkaliumlösung.

Chlorzinkdoppelsalz (*2, 3*) $(C_{16} H_{20} N_3 Cl)_2 Zn Cl_2$, kupferglänzende in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Quecksilberdoppelsalz (*2*) $(C_{16} H_{20} N_3 Cl)_2 Hg Cl_2$.

Platindoppelsalz $C_{16} H_{21} N_3 Cl_2 Pt Cl_4$.

Toluylenblau.

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\;\; Cl \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ (CH_3)_2 = N\, C_6 H_5 \equiv N \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; / \\ \quad\; H_2 N\, C_7 H_5 / - NH_2. \end{array} \quad (4,\ 1).$$

Das Toluylenblau bildet sich durch Vermischen molekularer Lösungen von salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Metatoluylendiamin, sowie durch gemeinsame Oxydation der letzteren Base mit Dimethylparaphenylendiamin. Es muss als amidirtes Indamin aufgefasst werden und zeichnet sich vor den bisher beschriebenen Körpern durch relative Beständigkeit aus.

Die einsäurigen Salze sind blau, die zweisäurigen farblos.

Das Chlorhydrat $C_{15} H_{12} N_4 HCl$ bildet kupferglänzende, in Wasser lösliche Nadeln.

Durch Reduktion geht das Toluylenblau in Triamidotolytphenylamin über. Beim Erhitzen entsteht Toluylenroth (*4*) (siehe Azinfarbstoffe). In naher Beziehung zu den Indaminen steht vielleicht der von Wurster (*5*) durch Oxydation des Dimethylparaphenylendiamins dargestellte rothe Farbstoff.

Derselbe entspricht nach Wurster und Sendtner einer Base von der Formel $C_8 H_{10} N_2$.

Der Körper zeigt die bemerkenswerthe Eigenschaft auf Amine unter Bildung von Indaminen, auf Phenole unter Bildung von Indophenolen zu reagiren. Er könnte möglicherweise ein Methylat des methylirten Chinondiimids sein, und ihm die Constitutionsformel:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\; Cl \\ \quad\quad\quad\; | \\ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!> N = C_6 H_4 = NH \end{array}$$

zukommen.

Tetramethylparaphenylendiamin bildet bei der Oxydation einen blauen Farbstoff $C_{10} H_{14} N_2$.

2. Indophenole (*7, 8, 12*).

Diese von Witt und Köchlin durch gemeinsame Oxydation der Paradiamine oder Paraamidophenole mit Phenolen dargestellten Farbstoffe zeigen sowohl in Betreff ihrer Constitution als in ihrem ganzen Verhalten eine grosse Verwandtschaft zu den Indaminen. Wie diese werden sie durch die Einwirkung von Säuren unter Chinonbildung zersetzt. Sie zeigen im Allgemeinen einen schwachen Basencharakter, bilden jedoch im Gegensatz zu den Indaminen ungefärbte Salze, während ihnen im freien Zustande eine meist blaue oder violette Färbung zukommt.

Durch Reduktion gehen sie in die Analogen des p Amidooxydiphenylamins über.

Ihre Bildung ist eine ganz analoge, sie entstehen bei gemeinschaftlicher Oxydation von Paradiaminen mit Phenolen, sowie durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin oder der Chinonchlorimide auf letztere Körper.

Nach der oben entwickelten Ansicht müsste dem aus Paraphenylendiamin und Phenol entstehenden einfachsten Indophenol die Constitutionsformel:

$$HN = C_6H_4 = N - C_6H_4 - OH$$

zukommen.

Die Eigenschaften der bis jetzt bekannten Körper dieser Klasse würden jedoch eher für die Formel:

$$O = C_6H_4 = N - C_6H_4NH_2$$

sprechen.

Die Indophenole haben nämlich keine sauren Eigenschaften, wie die Existenz einer Hydroxylgruppe vermuthen liesse, sondern sind schwache Basen. Dagegen kommen ihren Leukoverbindungen schwach saure Eigenschaften zu.

Letztere Körper (die Leukoindophenole) besitzen einen ausgesprochenen Phenolcharakter. Sie lösen sich in Alkalilauge, werden jedoch in diesem Zustande an der Luft mit grosser Leichtigkeit zu Indophenolen oxydirt, welche sich als unlöslich in Alkalien ausscheiden. Im sauren Zustande sind die Leukoindophenole luftbeständig.

Auf obigem Verhalten der Leukokörper beruht die Anwendung der Indophenole in der Färberei und Druckerei, welche im Grossen

und Ganzen der Indigküpenfärberei analog ist. Man imprägnirt die Faser mit einer alkalischen Lösung der Leukoverbindung und entwickelt durch Oxydation an der Luft oder durch ein Bad von Kaliumbichromat den Farbstoff. Man hat ebenso Gemische von Diaminen und Phenolen direkt auf die Faser gebracht und durch eine nachträgliche Passage von Kaliumbichromat, Chlorkalklösung etc. das Indophenol entwickelt.

Zur technischen Verwendung sind nur die aus Dimethylparaphenylendiamin mit α Naphtol und mit Phenol dargestellten Farbstoffe gekommen.

Ersterer Körper ist indigblau, krystallisirt aus Benzol in grünschillernden Nadeln, löst sich in Säuren farblos und wird durch einen Ueberschuss derselben in α Naphtochinon und Dimethylparaphenylendiamin gespalten (*12*). Der aus Phenol dargestellte Farbstoff ist grünlich blau.

Für die Darstellung der Indophenole wird die Oxydation in alkalischer Lösung mit unterchlorigsaurem Natron oder auch bei Gegenwart von Kupferoxyd durch Luft vorgenommen. Interessant ist die Bildung von Indophenol bei der Einwirkung von Bibrom α Naphtol auf Dimethylparaphenylendiamin.

Die Indophenole zeichnen sich durch grosse Beständigkeit gegen Licht sowie gegen Seife aus, ihre grosse Empfindlichkeit gegen Säuren steht jedoch ihrer allgemeinen Anwendung als Ersatz für Indigo entgegen.

Als Trichlorindophenol:

$$\begin{matrix} (H_3C)_2N-C_6H_4 \\ O=C_6HCl_3 \end{matrix} \Big> N$$

muss der von Schmitt und Andressen (*10*) durch Einwirkung von Trichlorchinonchlorimid auf Dimethylanilin dargestellte Farbstoff aufgefasst werden. Derselbe bildet schön grüne Nadeln.

Auch durch Einwirkung von Chinonchlorimid, sowie von Nitrosophenol auf Phenole in alkalischer Lösung entstehen Farbstoffe. Dieselben sind sehr unbeständig und unterscheiden sich vermuthlich in ihrer Constitution von den bisher beschriebenen Indophenolen dadurch, dass hier die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt ist. Dem einfachsten dieser Körper käme die Formel:

$$\begin{matrix} HOC_6H_4 \\ O=C_6H_4 \end{matrix} \Big> N \text{ zu.}$$

9*

3. Schwefelhaltige Indamine und Indophenole.

Mit den Indaminen und Indophenolen correspondirt eine Reihe von Farbstoffen, welche in ihrem Molekül ein Schwefelatom enthalten. Dieses Schwefelatom verkettet zwei Benzolkerne mit einander, und die schwefelhaltigen Indamine stehen daher zum Thiodiphenylamin

$$NH \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup \end{matrix} S$$

in demselben Verhältniss wie die gewöhnlichen Indamine zum Diphenylamin. Der Schwefel greift hier in die Orthostellen zur Amidogruppe ein und das Thiodiphenylamin kann daher als Complex von drei sechsgliedrigen Ringen aufgefasst werden, wie es das nachfolgende Schema verdeutlicht (*36*).

1. 2.

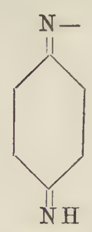
```
           H                 H
           C       S         C
         //  \   /   \     /  \\
      HC       C       C       CH
      |        ||      ||      |
      HC       C       C       CH
         \\  /   \   /   \   //
           C       N       C
           H       H       H
```

Die Amido- und Hydroxylderivate des Thiodiphenylamins sind, ebenso wie diejenigen des Diphenylamins, Leukokörper.

Es beruht wohl auf einer irrthümlichen Auffassung, wenn die Gruppe

```
     S
   /   \
  |     |
  |     |
   \   /
    NH
```

wie es häufig geschieht, als Chromophor, und das Thiodiphenylamin als Chromogen dieser Farbstoffe angesehen wird. Nach den von Bernthsen aufgestellten Constitutionsformeln gehören dieselben in die Klasse der Indamine, und ihr Chromophor muss daher die in Parastellung stehende Chinondiimidgruppe



sein. Dieses ergiebt sich aus dem Umstand, dass die Amidoderivate des Thiodiphenylamins keine Farbstoffe, sondern Leukokörper sind. Das Schwefelatom hat hier wohl hauptsächlich die Wirkung, dass es das Molekül befestigt und daher die sonst den Indaminen eigene Spaltbarkeit durch Säuren aufhebt.

Im Uebrigen wird durch dasselbe der Farbstoffcharakter wesentlich modificirt.

Dem einfachsten Indamin

$$N \begin{matrix} \diagup C_6 H_4 N H_2 \\ \diagdown C_6 H_4 = N H \end{matrix}$$

entspricht das Lauth'sche Violett:

$$N \begin{matrix} \diagup C_6 H_3 - N H_2 \\ \diagdown C_6 H_3 = N H \end{matrix} \!\!> S .$$

Auch hier stehen die stickstoffhaltigen Gruppen meist zu einander in der Parastellung.

Die schwefelhaltigen Indamine entstehen einerseits durch Einführung von Amidogruppen in das Thiodiphenylamin und Oxydation der entstandenen Leukokörper. Gewöhnlich werden sie jedoch durch eine eigenthümliche von Lauth (*14*) entdeckte Reaktion aus den Diaminen erhalten. Oxydirt man Paradiamine in saurer Lösung bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, so treten zwei Moleküle derselben unter Austritt eines Stickstoff- und Eintritt eines Schwefelatoms zu einem schwefelhaltigen Indamin zusammen. Der Stickstoff wird hier in Form von Ammoniak ausgeschieden. In ähnlicher Weise entstehen diese Körper, wenn man Thioderivate der Paradiamine oxydirt.

Auch durch Oxydation der amidosubstituirten Diphenylamine bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff können kleine Mengen der Farbstoffe erhalten werden. Die schwefelhaltigen Farbstoffe zeigen, wie schon bemerkt, eine weit grössere Beständigkeit als die Indamine und Indophenole, sie werden nicht wie diese durch Säuren unter

Chinonbildung zersetzt. Sie sind aus diesem Grunde brauchbare Farbstoffe, obwohl nur ein einziger derselben, das von Caro entdeckte Methylenblau, technische Anwendung findet.

Die schwefelhaltigen Farbstoffe besitzen eine violette oder blaue Nüance.

Lauth'sches Violett (Thionin) (*14*, *36*).

$$N \begin{cases} C_6H_3-NH_2 \\ \qquad\qquad >S \\ C_6H_3=NH \end{cases} .$$

Entsteht durch Oxydation von salzsaurem Paraphenylendiamin in schwefelwasserstoffhaltiger Lösung (Lauth'sche Reaktion), ferner durch Oxydation des mit Schwefel geschmolzenen Paraphenylendiamins und schliesslich durch Oxydation des Paradiamidothiodiphenylamins.

Base $C_{12}H_9N_3S$. Schwarzes, krystallinisches Pulver oder schwach grünschillernde Nadeln. In Alkohol mit rothvioletter, in Aether mit gelbrother Farbe löslich.

Chlorhydrat $C_{12}H_9N_3S.HCl$. Cantharidenglänzende, in Wasser mit violetter Farbe lösliche Nadeln.

Jodhydrat. In Wasser schwer löslich (*36*).

Das Lauth'sche Violett färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure grün. Beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe durch Blau in Violett über. Durch Reduktion wird es leicht in Paradiamidothiodiphenylamin übergeführt (*36*).

Aus einem anderen Diamidothiodiphenylamin unbekannter Constitution wurde ein isomerer Farbstoff (Isothionin) erhalten (*36*).

Methylenblau

$$N \begin{cases} C_6H_3-N=(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad >S \\ C_6H_3=N=(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad\quad Cl \end{cases} \quad (13, 15, 16, 36).$$

Dieser Farbstoff wurde zuerst von Caro durch Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff dargestellt.

Für seine technische Darstellung reducirt man eine stark saure Lösung mit Schwefelwasserstoff oder auch mit Zinkstaub. Das entstandene Dimethylparaphenylendiamin wird bei Gegenwart eines

bestimmten Schwefelwasserstoffüberschusses mit Eisenchlorid oxydirt, und der entstandene Farbstoff durch Zusatz von Chlorzink und Kochsalz gefällt. Das Methylenblau kommt in Form seines Chlorzinkdoppelsalzes in den Handel. Bei seiner Bildung treten zwei Moleküle Dimethylparaphenylendiamin zusammen, während ein Stickstoffatom in der Form von Ammoniak ausgeschieden wird.

Oxydirt man Tetramethyldiamidodiphenylamin bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, so entstehen nur Spuren von Methylenblau, desgleichen, wenn das Tetramethylindamin mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Ebensowenig tritt bei gemeinsamer Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin und Dimethylanilin, bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, das Dimethylanilin in Reaktion. Oxydirt man jedoch das Tetramethyldiamidodiphenylamin oder ein Gemisch von Dimethylparaphenylendiamin und Dimethylanilin bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron, so entsteht eine eigenthümliche Sulfosäure, welche sich beim Kochen mit Säuren in schweflige Säure und Leukomethylenblau spaltet. Durch Oxydation lässt sich aus letzterem leicht Methylenblau erhalten (*47*).

Das Methylenblau ist ohne Zweifel das Tetramethylderivat des Lauth'schen Violetts, obwohl es bisher noch nicht durch Methyliren desselben dargestellt werden konnte. Seine Constitution ist der des Tetramethylindamins (*1*) völlig analog. Wie in diesem muss auch hier ein fünfwerthiges Stickstoffatom angenommen werden, welches ausser zwei Methylgruppen ein Hydroxyl oder ein Säureradikal trägt. Dem Chlorhydrat kommt demnach die oben angeführte Constitutionsformel zu.

Die Eigenschaften des Methylenblaus stimmen mit dieser Auffassung überein und sind die einer Ammoniumbase. Aus seinen Salzen lässt sich die freie Base nur schwierig abscheiden.

Die Base, durch Zersetzung des Chlorhydrats mit Silberoxyd erhalten, entspricht wahrscheinlich der Formel: $C_{16}H_{18}N_3S.OH$.

Sie ist in Wasser leicht mit blauer Farbe löslich.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}N_3SCl$, bildet kleine glänzende, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Chlorzinkdoppelsalz (Methylenblau des Handels). In reinem Wasser leicht, in chlorzinkhaltigem schwer lösliche, kupferglänzende Nadeln.

Jodhydrat $C_{16}H_{18}N_3SJ$. Braunglänzende Nadeln, in Wasser schwer löslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Methylenblau mit grüner Farbe. Durch Reduktionsmittel wlrd es sehr leicht in seine Leukobase, das Tetramethyldiamidothiodiphenylamin

$$NH \begin{cases} C_6 H_3 - N = (CH_3)_2 \\ \quad > S \\ C_6 H_3 - N = (CH_3)_2 \end{cases}$$

umgewandelt.

Diese Base bildet farblose Blättchen, welche sich an der Luft schnell wieder zu Methylenblau oxydiren. Jodmethyl führt dieselbe in das Dijodmethylat des Pentamethyldiamidothiodiphenylamins

$$CH_3 - N \begin{cases} C_6 H_3 - N (CH_3)_2 \\ \quad > S \\ C_6 H_3 - N (CH_3)_2 \end{cases}$$

über (*36*).

Da letztere Verbindung auch beim Methyliren der Leukobase des Lauth'schen Violetts entsteht, so ist dadurch der Zusammenhang beider Farbstoffe nachgewiesen.

Das Methylenblau färbt, analog den meisten Ammoniumbasen, Wolle nur schwierig an, wird jedoch von Seide und mit Tannin gebeizter Baumwolle leicht fixirt. Auch gegen ungebeizte Pflanzenfaser zeigt es einige Verwandtschaft.

Da es ausser dem Victoriablau der einzige blaue basische Farbstoff ist und sich vor diesem vortheilhaft durch grössere Lichtbeständigkeit auszeichnet, findet es in der Baumwollfärberei und im Kattundruck eine ausgedehnte Verwendung. Die damit erzeugte Nüance ist ein grünstichiges Blau, welches namentlich auf Baumwolle einen etwas matten, indigoähnlichen Ton zeigt. Es wird häufig mit Methylviolett, Malachitgrün und anderen basischen Farbstoffen in verschiedener Weise nüancirt.

Die recht zahlreichen Patente, welche zur Darstellung des Methylenblaus genommen wurden, können hier übergangen werden, da sie im Princip meist alle auf das oben angegebene Verfahren herauskommen.

Dem Methylenblau analoge Farbstoffe wurden von Oehler (*20*) aus Monoäthylparaphenylendiamin und von Mülhäuser (*21*) aus Oxymethyl-Dimethylparaphenylendiamin dargestellt.

Imidothiodiphenylimid

$$N \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6H_3 = NH \diagup \end{matrix} S \quad (36).$$

Unterscheidet sich vom Lauth'schen Violett durch den Mindergehalt einer Amidogruppe und entsteht durch Oxydation des Monamidothiodiphenylamins.

Base: kleine rothbraune Nadeln, in Alkohol und Aether mit braunrother Farbe löslich.

Chlorhydrat $C_{12}H_8N_2SHCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. In Aether unlöslicher brauner Niederschlag. In Wasser mit blauvioletter, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich.

Chlorzinkdoppelsalz $(C_{12}H_8N_2SHCl)_2ZnCl_2$. Lange braunviolette Nadeln.

Während die bisher beschriebenen Körper den Indaminen entsprechen, müssen die nachstehenden als geschwefelte Indophenole angesehen werden, da in ihnen die Stickstoffgruppen theilweise durch Sauerstoff ersetzt sind.

Durch die Gegenwart des Schwefels erhalten auch die sauerstoffreicheren Verbindungen dieser Art eine grössere Beständigkeit, während die entsprechenden schwefelfreien Indophenole höchst zersetzlich sind.

Thionolin (*36*). (*Thioxindophenol*)

$$N \begin{matrix} \diagup C_6H_3 - NH_2 \\ \diagdown C_6H_3 = O. \end{matrix} \; S$$

Entsteht durch Oxydation von pAmidophenol bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, sowie aus dem Lauth'schen Violett durch Behandlung mit Alkalilauge. Im letzteren Falle wird die Imidgruppe in Form von Ammoniak ausgeschieden.

Die Base bildet grünglänzende, gelbbraune Blättchen, das Chlorhydrat feine schwarze, in Wasser mit rothvioletter Farbe lösliche Nadeln.

Das Dimethylderivat des Thionolins (Methylenviolett) entsteht durch Kochen des Methylenblaus mit Alkalilauge (neben Methylenazur, dem Sulfon des Methylenblaus $C_{16}H_{17}N_3SO_2$) (*36*).

Base $C_{14}H_{12}SON_2$: lange Nadeln.

Die violette alkoholische Lösung fluorescirt rothbraun.

Chlorhydrat, grünglänzende Nadeln, färbt Seide violett, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Oxythiodiphenylimid (*36*).

$$N \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6H_3 = O \diagup \end{matrix} S$$

Bildet sich durch Oxydation des Oxythiodiphenylamins (aus Oxydiphenylamin und Schwefel erhalten). Rothbraune Nadeln in Aether, Aceton etc., schwer mit orangerother Farbe löslich.

Thionol (*Dioxythiodiphenylimid*) (*36*).

$$N \begin{matrix} \diagup C_6H_3 - OH \diagdown \\ \diagdown C_6H_3 = O \diagup \end{matrix} S.$$

Entsteht neben Thionolin (s. oben) beim Kochen des Lauth'schen Violetts mit Alkali oder verdünnter Schwefelsäure, ferner durch Behandlung des Thiodiphenylamins mit 75procentiger Schwefelsäure.

In Wasser unlöslich. Krystallisirt aus Salzsäure in grünen Nadeln, welche Salzsäure enthalten. Zeigt gleichzeitig einen schwachen Basen- und einen stärkeren Säurecharakter.

Die sauren Lösungen sind rothviolett, die alkalischen violett gefärbt.

Bariumsalz $C_{12}H_7NSO_2BaO$. Grünglänzende, in Wasser lösliche Blättchen.

Methylenroth $C_{16}H_{18}N_4S_4$ (*19*, *36*).

Entsteht neben Methylenblau, wenn Dimethylparaphenylendiamin bei Gegenwart eines grossen Schwefelwasserstoffüberschusses oxydirt wird.

Das Chlorhydrat $C_{16}H_{18}N_4S_4(HCl)_2$ ist in Wasser leicht löslich und wird durch Phenol aus dieser Lösung extrahirt. Das Jodhydrat ist schwieriger löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in dicken Prismen. Alkalien zerstören die Färbung der Salze, Säuren stellen sie wieder her. Bei der Reduktion mit Zinkstaub entweicht Schwefelwasserstoff und bei darauffolgender Oxydation entsteht ein blauer Farbstoff (Methylenblau?) neben regenerirtem Methylenroth.

Methylengrün.

Durch Behandlung des Methylenblaus mit salpetriger Säure entsteht ein Körper, welcher die Faser mit schön dunkelgrüner

Nüance anfärbt. Seinen Eigenschaften zufolge scheint er ein Nitroderivat des Methylenblaus zu sein. In seinem Verhalten zur Faser ist er dem letzteren ähnlich.

4. Oxyindamine und Oxyindophenole.

Unter dieser, vielleicht nicht ganz passend gewählten Bezeichnung fassen wir eine Reihe von Körpern zusammen, welche den Thioindaminen insofern analog zu sein scheinen, als hier einem Sauerstoffatom dieselbe Rolle zukommt, welche dort der Schwefel spielt.

Es entstehen solche Körper durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin oder Chinondichlorimid auf gewisse Phenole in heisser alkoholischer oder essigsaurer Lösung oder durch gemeinsame Oxydation solcher Phenole mit Paradiaminen in der Wärme.

Am genausten sind die aus β Naphtol und die aus Gallussäure erhaltenen Körper untersucht.

Erstere wurden fast gleichzeitig von Witt und von Meldola dargestellt.

Naphtolblau $C_{18}H_{14}N_2O$ (*29, 51*).

Dieser Körper wird am besten durch Erhitzen von β Naphtol mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin dargestellt. Dabei wird ein Theil des Nitrosodimethylanilins in Dimethylparaphenylendiamin verwandelt. Die Base ist mit rother Farbe in Benzol löslich.

Chlorhydrat $C_{18}H_{14}N_2OHCl$ sowie das Chlorzinkdoppelsalz bilden broncefarbene Nadeln, welche sich in Wasser mit violettblauer Farbe lösen.

Platinsalz $(C_{18}H_{14}N_2O)_2PtCl_4$.

Der Körper färbt mit Tannin gebeizte Baumwolle an und erzeugt ein etwas trübes indigoähnliches Violettblau. Er findet unter dem Namen „Echtblau" technische Verwendung. Alle Salze des Körpers zeigen die Eigenschaft, dass ihr Staub die Schleimhäute in hohem Grade reizt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der Körper grünlich blau gefärbt. Mit Chlorchinondiimid entsteht ein rother Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{16}H_{10}N_2O$ (*51*).

Derselbe bildet keine Diazoverbindung, scheint demnach keine freie Amidogruppe zu enthalten. Vermuthlich entspricht seine Constitution der Formel:

N
—O—
NH

Die Base selbst ist gelb gefärbt ohne Fluorescenz, die Salze lösen sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau in Roth übergeht.

Aus *α* Naphtol entsteht unter denselben Bedingungen ein Farbstoff, welcher sich in verdünnter Salzsäure mit rother Farbe löst, sich jedoch mit grauvioletter Farbe auf der Faser fixirt.

Resorcin bildet mit Nitrosodimethylanilin einen violetten stark fluorescirenden Körper (*29*). Auch Sulfosäuren dieser Körper sind aus den Sulfosäuren der Phenole dargestellt worden.

Gallocyanin (*32*, *51*).

Lässt man in heisser alkoholischer oder Eisessiglösung Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure einwirken, so krystallisiren grünglänzende Nadeln einer Verbindung aus, welche unter dem Namen Gallocyanin starke Verwendung namentlich in der Kattundruckerei gefunden hat.

In den Mutterlaugen findet sich stets Dimethylparaphenylendiamin. Das Gallocyanin löst sich schwierig in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig. Die Lösungen besitzen eine blauviolette Farbe. Es zeigt sowohl saure als basische Eigenschaften. Alkalien lösen es leicht mit röthlich violetter Farbe, Säuren scheiden es daraus wieder ab.

Ueberschüssige Salzsäure löst es schwierig. Die Lösung ist rothviolett, die in concentrirter Schwefelsäure blau gefärbt. Mit Natriumbisulfit bildet es eine krystallinische, wenig gefärbte Verbindung.

Die Zusammensetzung des Gallocyanins entspricht der Formel $C_{15}H_{12}N_2O_5$. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$3\,C_8H_{10}N_2O + 2\,C_7H_6O_5 = 2\,C_{15}H_{12}N_2O_5 + C_8H_{12}N_2 + H_2O.$$

Nitrosodimethylanilin — Gallussäure — Gallocyanin — Dimethylparaphenylendiamin

Das Gallocyanin löst sich leicht in heissem Anilin und beim Erkalten krystallisirt ein Anilid in langen grünen Nadeln.

Dasselbe bildet sich durch Einwirkung von zwei Anilinmolekülen nach der Gleichung:

$$C_{15} H_{12} N_2 O_5 + 2 C_6 H_7 N = C_{27} H_{24} N_4 O_4 + H_2 O.$$

Dieser Körper kann als Anilinadditionsprodukt des Anilids $C_{15} H_{12} N_2 O_4 = N C_6 H_5$ aufgefasst werden (*51*).

Das Anilid besitzt ziemlich stark basische Eigenschaften.

Gallussäuremethyläther reagirt auf Nitrosodimethylanilin in ähnlicher Weise und erzeugt einen Gallocyaninmethyläther $C_{15} H_{11} N_2 O_5 C H_3$, welcher unter dem Namen „Prune" als Farbstoff Verwendung findet (*51*).

Während beim Gallocyanin die sauren Eigenschaften die basischen überwiegen, ist der Methyläther eine ausgesprochene Base, welche beständige, wasserlösliche Salze bildet.

Für das Gallocyanin muss eine der beiden nachstehenden Constitutionsformeln angenommen werden:

I.

HOOC, N, O, OH, O, $N(CH_3)_2$

II.

HOOC, N, O, OH, OH, OH, N, $(CH_3)_2$

Die Thatsache, dass der erwähnte Methyläther des Gallocyanins ein Diacetylderivat bildet, spricht für die letztere Formel.

Offenbar wird aber hier der fünfwerthige Stickstoff durch die saure Carboxylgruppe oder im Ester durch ein Hydroxyl abgesättigt, denn die Base enthält kein Ammoniumhydroxyl. Nitrosodimethylanilin bildet mit Katechin einen blauen, mit Morin einen grünen Körper. Das Gallocyanin gehört zu den beizenfärbenden Farbstoffen. Mit Eisen, Thonerde, namentlich aber mit Chromoxyd bildet es schön violettgefärbte, sehr beständige Lacke. Aus diesem Grunde findet es starke Verwendung in der Kattundruckerei. Man druckt es meist mit Natriumbisulfit und Chromacetat auf und dämpft, wobei der unlösliche Chromlack auf der Faser niedergeschlagen wird.

Das Gallocyanin kommt in Form einer Paste zur Verwendung.

Liebermann'sche Phenolfarbstoffe (*30*).

Diese Körper, über deren Constitution bis jetzt wenig bekannt ist, stehen vielleicht, ebenso wie das Diazoresorcin und Diazoresorufin, in Beziehung zu den Letztbeschriebenen und können daher passend an dieser Stelle behandelt werden.

Werden Phenole in concentrirter Schwefelsäurelösung bei einer Temperatur von 40—50⁰ mit salpetriger Säure behandelt, so entstehen eigenthümliche, meist violett oder blau gefärbte Körper, welche einen ausgesprochenen Säurecharakter zeigen, sich in Alkalien lösen und durch Säuren aus dieser Lösung gefällt werden. Die alkalischen Lösungen zeigen meist eine bemerkenswerthe Fluorescenz.

Der aus Phenol erhaltene Farbstoff besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{15}NO_3$. Er bildet ein braunes, in Wasser unlösliches, in Alkalien mit blauer Farbe lösliches Pulver.

Der Thymolfarbstoff besitzt die Zusammensetzung $C_{30}H_{36}N_2O_4$, der Orcinfarbstoff $C_{21}H_{18}N_2O_6$. Beide zeigen eine violette Färbung.

Diazoresorcin und Diazoresorufin.

Diese durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcin entstehenden Körper sind vermuthlich dem vorigen in Betreff ihrer Constitution verwandt.

Dieselben sind weder Diazoverbindungen, noch dürfen sie, wie dieses geschehen ist, zu den Azokörpern gezählt werden, da ihre sämmtlichen Eigenschaften von denen der letzteren abweichen.

Charakteristisch für diese Körper ist die auffallend starke Fluorescenz ihrer alkalischen Lösungen, während in der ganzen Klasse der Azoverbindungen die Fluorescenzerscheinung zu fehlen scheint. Ueber die Zusammensetzung der Körper herrschen gegenwärtig unter den verschiedenen Chemikern starke Meinungsverschiedenheiten.

Diazoresorcin (*31*),

$C_{18}H_{10}N_2O_6$ (*31*, *33*) oder $C_{12}H_9NO_4$ (*34*).

Dieser Körper bildet sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Resorcinlösung. Er bildet dunkelrothe, kleine, grünschillernde Krystalle, welche in Wasser und Aether unlöslich sind, sich schwierig in Alkohol mit gelber, leicht in Alkali-

lauge mit violetter Farbe lösen. Letztere Lösung besitzt eine stark braune Fluorescenz.

Acetylchlorid erzeugt ein Hexaacetylderivat. Beim Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure auf 100° entsteht der Diäthyläther (Schmelzpunkt 202°).

Diazoresorufin (*31*, *33*),
$C_{18} H_{10} N_2 O_5$ oder $C_{24} H_{16} N_2 O_7$ (*34*).

Entsteht durch Erhitzen des Diazoresorcins mit 25 Th. concentrirter Schwefelsäure auf 210°. Ferner durch Einwirkung von Nitro- oder Nitrosoresorcin sowie von Nitrobenzol auf Resorcin bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure bei 170°. Im letzteren Fall entsteht gleichzeitig p Amidophenolsulfosäure.

Das Diazoresorufin bildet kleine rothe Krystalle, welche in Wasser unlöslich sind, sich wenig in Alkohol und Aether, leicht in heisser concentrirter Salzsäure lösen. Alkalien lösen es leicht zu einer rothvioletten, prachtvoll zinnoberroth fluorescirenden Lösung.

Mit Aethylchlorid bildet das Diazoresorufin ein Aethylderivat (*34*).

Reduktionsmittel bilden einen grünen, basischen Hydrokörper- Aus dem Diazoresorufin sind ferner Aether, Bromderivate und Nitroderivate dargestellt worden. Die Zusammensetzung aller dieser Körper muss als zweifelhaft angesehen werden, solange die Ansichten über die Formel des Diazoresorufins getheilt sind. Das Diazoresorufin ist ebenso wie das Diazoresorcin als Farbstoff unbrauchbar, dagegen hat ein Bromderivat (*35*) des ersteren technische Verwendung gefunden. Dieses Bromderivat entsteht durch Versetzen einer alkalischen Diazoresorufinlösung mit alkalischer Bromlösung und Ansäuern der Flüssigkeit.

Der Farbstoff erzeugt auf Wolle und Seide im sauren Bade eine blauviolette Färbung, welche sich durch prachtvolle rothe Fluorescenz auszeichnet.

Ein ebenfalls in diese Reihe gehörender Farbstoff, wurde von Benedikt und Julius durch Erhitzen von Resorcin mit Natriumnitrit erhalten (*46*). Derselbe bildet mit Alkalien dunkelblaue Salze, deren Lösung durch Säuren roth gefärbt wird. Unter dem Namen Lakmoïd ist er als Indicator zum Titriren empfohlen worden.

VII. Azinfarbstoffe.

Als „Azinfarbstoffe“ können vom Standpunkt unserer heutigen Kenntnisse die meisten Körper zusammengefasst werden, welche man früher als Safranine und safraninartige Farbstoffe bezeichnete. Es gehören dahin die Eurhodine, das Toluylenroth und die sogenannten Neutralfarbstoffe, und schliesslich die Safranine sammt ihren zahlreichen Derivaten. Auch das Magdalaroth und das Mauveïn scheinen sich dieser Reihe anzuschliessen. Die Aufklärung über die Constitution dieser grösstentheils schon lange bekannten Farbstoffe verdanken wir der von Witt gemachten Beobachtung, dass das Eurhodin, ein durch Einwirkung von αNaphtylamin auf oAmidoazotoluol entstehender Farbstoff dieser Kategorie (*37*), durch Entfernen einer Amidogruppe in Tolunaphtazin (Naphtylen-Toluylenchinoxalin) übergeht.

Alle diese Körper können als Derivate eines Azins (Chinoxalins von Hinsberg) betrachtet worden.

Der einfachste Repräsentant der Azine ist das Phenazin

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ | \\ \diagdown N \diagup \end{matrix} C_6H_4$$

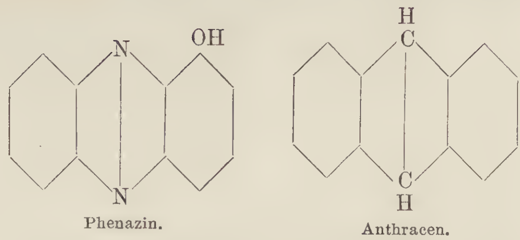
(Azophenylen von Claus und Rasenack).

Die Gruppe

$$\begin{matrix} - N - \\ | \\ - N - \end{matrix},$$

welche hier in jedem Benzolrest zwei in Orthostellung befindliche Wasserstoffatome vertritt, muss als Chromophor der ganzen Körperklasse angesehen werden.

Diese Azingruppe bildet mit den vier benachbarten Kohlenstoffatomen einen neuen sechsgliedrigen Ring, so dass das Phenazin, analog dem Anthracen, als aus drei Ringen bestehend, aufgefasst werden kann.



Phenazin. Anthracen.

Die Azine sind gewissermassen den Chinonaniliden analog. Während auf die Parachinone die Mono- oder Diamine stets nur mit einem Stickstoffatom auf einen Chinonsauerstoff reagiren, tritt bei der Einwirkung von Orthodiaminen auf Orthochinone dieselbe Reaktion zweimal ein: es werden beide Sauerstoffatome mit dem Amidwasserstoff in Form von Wasser ausgeschieden und je ein Stickstoffatom tritt in die Stelle derselben.

Die Reaktion wird durch folgendes Schema verdeutlicht:

$$R \begin{array}{l} = O \\ = O \end{array} + \begin{array}{l} H_2\,N - \\ H_2\,N - \end{array} R = R \begin{array}{c} - N - \\ | \\ - N - \end{array} R + H_2O.$$

Die einfachsten Azine sind an und für sich keine Farbstoffe, sondern nur schwach gefärbte Körper, deren Farbe meist die gelbe ist. Sie besitzen einen schwach basischen Charakter, die entstehenden Salze werden jedoch schon durch Wasser zersetzt.

Durch Eintritt von Amidogruppen wächst einerseits die Basicität, andrerseits der Farbstoffcharakter.

Hydroxyle erzeugen schwach saure Farbstoffe, denen jedoch nur ein geringes Färbevermögen zuzukommen scheint.

Die einfach amidirten Azine (Eurhodine) sind nur schwache Farbstoffe, erst durch Einführung von zwei oder mehreren Amidogruppen kommt die Farbstoffnatur zur vollen Geltung.

Die Azine stehen in naher Beziehung zu den Indaminen; während letztere als Derivate des Parachinondiimids aufgefasst werden müssen, entsprechen erstere dem Orthochinondiimid, nur liegt im letzteren Falle die in der Orthoreihe so häufige innere Condensation vor.

Der nahe Zusammenhang zwischen beiden Körperklassen wird noch deutlicher durch die Thatsache, dass die Indamine sich mit Leichtigkeit in Azine überführen lassen, und dass man unter Bedingungen, welche bei Monaminen mit offenen Parastellen zur Bil-

dung von Indaminen führen, Azine erhält, wenn diese Parastellen besetzt sind.

Der erwähnte Uebergang der Indamine in Azine findet in besonders instruktiver Weise bei den amidirten Indaminen, z. B. dem Toluylenblau statt.

Erhitzt man eine wässerige Lösung von Toluylenblau längere Zeit, so geht dieser Körper unter Wasserstoffabspaltung in das Toluylenroth, ein amidirtes Azin, über. Der abgespaltene Wasserstoff wird selbstverständlich nicht als solcher ausgeschieden, sondern verwandelt einen Theil des Toluylenblaus in seine Leukobase (*4*).

Der Vorgang der Toluylenrothbildung wird durch folgendes Schema verdeutlicht:

Toluylenblau: $(CH_3)_2N-C_6H_4-N=C_6H_2(CH_3)(H_2N)(=NH)$

$=$

Toluylenroth: $(CH_3)_2N-C_6H_3(=N-)(=N-)C_6H_2(CH_3)(NH_2) + H_2$

Die der einen Imidgruppe benachbarte Amidogruppe greift demnach unter Abstossung ihrer Wassersoffatome in den zweiten Benzolkern ein, während gleichzeitig die zweite Imidgruppe zu Amid reducirt wird.

Ist bei der Reaktion ein Oxydationsmittel vorhanden, so findet der erwähnte theilweise Uebergang des Toluylenblaus in die Leukobase nicht statt.

Die einfachsten Indamine gehen nur in die Azine über, wenn gleichzeitig ein primäres Amin vorhanden ist, und bilden dann die Safranine, welche vermuthlich die Phenylazoniumgruppe, d. h. in der Azingruppe ein fünfwerthiges Stickstoffatom enthalten, welches gleichzeitig an Chlor und an einen Benzolrest gebunden ist.

Wie oben erwähnt, wird der Basencharakter der Azine durch Einführung von Amidogruppen gesteigert, diese Amidogruppen sind jedoch niemals die Träger der salzbildenden Eigenschaften. Es ist vielmehr die Azingruppe, welcher diese Rolle zukommt. Führt man z. B. in die vorhandenen Amidogruppen Acetylreste ein, so wird der Basencharakter der Verbindung zwar herabgedrückt, aber nicht aufgehoben.

Es ergiebt sich dieses ferner aus dem Verhalten der mehrsäurigen Salze und der entsprechenden Diazoverbindungen.

Diamidoazine bilden meist drei Reihen von Salzen, von denen die einsäurigen roth, die zweisäurigen blau und die dreisäurigen grün sind. Die beiden letzteren Verbindungen werden bereits durch Wasser zersetzt, die erstere dagegen ist beständig.

Führt man in ein solches Azin eine Diazogruppe ein, so bildet diese beständige zweisäurige Salze, welchen ebenfalls die blaue Farbe zukommt. Eine zweite Diazogruppe bewirkt die Bildung eines ebenfalls beständigen grünen Salzes. Diazogruppen kann aber nur die Amidogruppe bilden, und aus der Thatsache, dass diese Umwandlung den Säuregehalt um ein Molekül vermehrt, ergiebt sich, dass der in den rothen Salzen vorhandene Säurerest nicht an eine Amidogruppe gebunden sein kann.

Da sich die amidirten Azine mit der Farbe ihrer einsäurigen und nicht der mehrsäurigen Salze auf der Faser fixiren, so muss es auch die Azingruppe sein, welche diese Verbindung vermittelt.

Bei den niedriger amidirten Azinen scheinen beide Stickstoffatome unter Umständen Säure fixiren zu können, wenigstens lässt die mannigfaltige Farbenveränderung, welche viele dieser Körper durch concentrirte Säuren erleiden, darauf schliessen.

Die Azinfarbstoffe zeichnen sich meist durch eine stark ausgesprochene Fluorescenz aus, welche bei einigen in der alkoholischen Lösung der Salze, bei andern in der ätherischen Lösung der Base zum Vorschein kommt.

I. **Eurhodine** (*37, 38*) (Amidoazine).

Diese von Witt entdeckten Körper entstehen durch Einwirkung von o Amidoazokörpern auf Monamine (o Amidoazotoluol auf α Naphtylamin), durch Einwirkung von Orthochinonen auf Triamine, welche zwei Amidogruppen in benachbarter Stellung enthalten, sowie durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin oder Chinondichlordiimid auf gewisse Monamine mit besetzten Parastellen (*50, 52*).

Die Eurhodine sind im Allgemeinen schwach basische Farbstoffe. Ihre Base ist meist gelb gefärbt, die einsäurigen Salze sind roth, die zweisäurigen grün. Beide werden schon durch Wasser zersetzt. Die einsäurigen Salze färben Seide mit rother Farbe an, beim Waschen mit Wasser geht diese jedoch in die gelbe Färbung der Base über. Concentrirte Schwefelsäure löst die meisten Eurhodine mit rother Farbe, beim Verdünnen geht diese durch Schwarz

in Grün und schliesslich wieder in Roth über. Ihre ätherische Lösung zeigt eine gelbgrüne Fluorescenz.

Eurhodin $C_{17} H_{13} N_3$ *(37)*.

Entsteht durch Erhitzen von o Amidoazotoluol mit salzsaurem Naphtylamin. Base: goldgelbe, in Alkohol und Aether schwer, in Anilin und Phenol leicht lösliche Nadeln. Sublimirt unzersetzt. In Aether mit grüner Fluorescenz löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser durch Schwarz in Grün und schliesslich wieder in Roth übergeht. Wird durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung übergeführt, welche beim Kochen mit Alkohol den Eurhodoläthyläther: $C_{17} H_{11} N_2 - O\, C_2 H_5$ giebt.

Das salzsaure Eurhodin $C_{17} H_{13} N_3\, HCl$ bildet granatrothe, bronceglänzende Nadeln.

Nach Witt kommt diesem Eurhodin die Constitution:

CH_3

N

N

NH_2

zu *(38)*.

$$\textit{Eurhodin}\ H_2N - C_6H_3 \lessgtr {N \atop N} \gtrless C_{10}H_6\ (50).$$

Entsteht durch Einwirkung von Chinondichlordiimid auf β Naphtylamin nach dem Schema:

$$ClN = C_6H_4 = NCl + C_{10}H_7NH_2 = \underset{\displaystyle NH_2}{C_6H_3} \lessgtr {N \atop N} \gtrless C_{10}H_6 + 2\,HCl.$$

Die Base ist gelb gefärbt und fluorescirt in ätherischer Lösung. Die Salze sind roth, ohne Fluorescenz und werden durch Wasser zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit brauner Farbe. Durch Kochen mit salpetriger Säure und Alkohol geht der Körper in Naphtophenazin:

$$C_6H_4 \langle {N \atop N} \rangle C_{10}H_6$$ über.

Dimethylderivat

$$(CH_3)_2NC_6H_3 \langle {N \atop N} \rangle C_{10}H_6.$$

Entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf β Naphtylamin (*52*).

Gelbe Base, bildet blaue zersetzliche Salze. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit violetter Farbe (*52*).

Eurhodin

$$H_2N - C_6H_3 \begin{matrix} -N=C-C_6H_4 \\ | \quad\quad | \quad\quad | \\ -N=C-C_6H_4. \end{matrix}$$

Entsteht durch Einwirkung von Phenanthrenchinon auf das unsymmetrische Triamidobenzol. Die Base bildet gelbe Flocken oder ein braunes, schimmerndes Krystallpulver. Die Salze sind schwer löslich, carminroth. Reaktionen wie bei vorigem (*38*).

Eurhodine bilden sich ferner aus Triamidobenzol mit β Naphtolchinon, mit Glyoxal, Benzil, Isatin, sowie mit Leukonsäure.

Dimethyleurhodin $(CH_3)_2N-C_6H_3=N_2=C_6H_3CH_3$ (*39*) entsteht durch Kochen des diazotirten Toluylenroths mit Alkohol.

2. **Eurhodole** (Oxyazine)

entstehen aus den Azinsulfosäuren durch Schmelzen mit Kali (*40*), sowie beim Erhitzen der Eurhodine mit concentrirter Salzsäure auf 180° (*38*).

Sie sind den Eurhodinen in Färbung und Fluorescenz ähnlich, besitzen aber sowohl Basen- als Phenolcharakter. In concentrirter Schwefelsäure zeigen sie ähnliche Farbenerscheinungen wie die Eurhodine.

Eurhodol $C_{17}H_{12}N_2O$ entsteht durch Erhitzen des Eurhodins $C_{17}H_{13}N_3$ mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure. Mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure löslich, wird daraus durch Wasser in gelben Flocken gefällt (*38*).

Eurhodol $C_{24} H_{14} N_2 O$ (*40*)

entsteht durch Schmelzen der Phenanthrennaphtazinsulfosäure (aus Phenanthrenchinon und $\alpha\beta$ Naphtylendiaminsulfosäure) mit Kali. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe, welche beim Verdünnen plötzlich in Carminroth übergeht. Lässt sich in eine Sulfosäure überführen, welche die Faser gelb färbt. Der Farbenwechsel, welchen die Eurhodole unter dem Einfluss von Säuren verschiedener Concentration erleiden, lässt sich nur durch die Annahme ein- und zweisäuriger Salze erklären, bei deren Bildung je nach Umständen ein oder beide Stickstoffatome der Azingruppe betheiligt sein müssen.

3. Toluylenroth.

$$(CH_3)_2 N C_6 H_3 \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N \diagdown}{\diagdown N \diagup} C_6 H_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{C H_3}{N H_2} \quad (4).$$

Dieser von Witt entdeckte Körper ist der einzige mit Sicherheit bekannte Repräsentant der diamidirten Azine.

Das Toluylenroth entsteht durch Erhitzen des Toluylenblaus (Amidoindamin) unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen (*4*) (siehe Einleitung zu den Azinfarbstoffen), sowie durch gemeinsame Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin mit m Toluylendiamin in der Siedehitze.

Die Base bildet orangerothe, 4 Mol. Wasser enthaltende Krystalle, welche bei 150° in die wasserfreie blutrothe Verbindung übergehen (*4*). Ihre alkoholische und ätherische Lösung fluorescirt stark.

Das einsäurige Chlorhydrat ist ein schön rosenrother Farbstoff; durch Salzsäure wird es himmelblau, durch concentrirte Schwefelsäure grün gefärbt. Das Zinnchloriddoppelsalz bildet metallglänzende Krystalle (*4*).

Das Toluylenroth findet unter dem Namen „Neutralroth“ technische Verwendung und färbt sich nach Art der basischen Farbstoffe auf tannirte Baumwolle.

Das Toluylenroth enthält eine freie Amidogruppe und bildet einen Diazokörper. Durch Kochen desselben mit Alkohol entsteht das dimethylirte Eurhodin $C_{15} H_{15} N_3$ (*39*).

Durch gemeinsame Oxydation von p Phenylendiamin und m Toluylendiamin entsteht ein methylfreies Toluylenblau, welches beim Erhitzen in das entsprechende Toluylenroth übergeht. Dasselbe

bildet eine Tetrazoverbindung, welche beim Kochen mit Alkohol in Methylphenazin (Benzol-Tolazin)

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ | \\ \diagdown N \diagup \end{matrix} C_6H_3CH_3$$

übergeht (*39*).

Bei der Behandlung von Toluylenblau mit überschüssigem m Toluylendiamin entsteht ein violetter Farbstoff, welchem Witt den Namen Toluylenviolett und die Formel $C_{14}H_{14}N_4$ ertheilt (*4*).

Aehnliche Farbstoffe bilden sich bei gemeinsamer Oxydation von Dimethyl-p Phenylendiamin und m Phenylendiamin und finden unter dem Namen „Neutralviolett“ technische Verwendung.

4. Safranine (*1*, *2*, *3*, *4*).

Unter der Bezeichnung „Safranine“ kann man eine Klasse von Farbstoffen zusammenfassen, welche sämmtliche vier Stickstoffatome enthalten. Hier sind jedoch nicht wie bei den übrigen Eurhodinfarbstoffen zwei, sondern mindestens drei Kohlenwasserstoffkerne vorhanden. Obwohl ihr ganzer Charakter zeigt, dass sie den Phenazinfarbstoffen angehören, zeigen sie doch von den bisher beschriebenen ein in vielen Punkten abweichendes Verhalten. Vor allem ist hier der auffallend starke Basencharakter zu erwähnen, welcher in mancher Hinsicht an die quarternären Ammoniumbasen erinnert. Auch besitzen sie den für diese Körper charakteristischen bitteren Geschmack. Abweichend von den übrigen Azinfarbstoffen ist der Umstand, dass die freie Base dieselbe Färbung besitzt, wie das einsäurige Salz.

Die stark basischen Eigenschaften liegen hier jedenfalls in der Azingruppe. Ausserdem sind zwei Amidogruppen vorhanden. Letztere lassen ihren Wasserstoff durch Alkohol oder Säureradikale ersetzen; der Umstand, dass die Diacetylderivate noch einsäurige Basen sind, zeigt jedoch, dass die stark basische Azingruppe hier intakt geblieben ist.

Die Safranine bilden drei Reihen von Salzen. Die einsäurigen sind wie die Base roth und sehr beständig, die zweisäurigen blau und die dreisäurigen grün. Die beiden letzteren werden durch Wasser zersetzt. Die dreisäurigen (grünen) Salze existiren nur in Gegenwart concentrirter Schwefelsäure oder sehr concentrirter Salzsäure.

Beide Amidogruppen lassen sich diazotiren (*1*). Die primäre Diazoverbindung bildet blaue zweisäurige Salze. Sie entsteht in schwach sauren Lösungen und entspricht den blauen zweisäurigen Safraninsalzen. Die grüne Tetrazoverbindung ist nicht analysirt, dürfte jedoch den dreisäurigen Salzen entsprechen. Die Salze dieser Verbindungen werden durch Wasser nicht zersetzt.

Safranine entstehen in folgenden Reaktionen: Durch Erhitzen von Indaminen mit primären Monaminen, unter theilweiser Reduktion der letzteren (*1*, *3*, *4*), durch gemeinsame Oxydation von p Diamidodiphenylamin und seinen Analogen mit primären Basen (*1*), sowie von p Diaminen mit 2 Mol. der letzteren (*3*, *4*).

Bei der Oxydation der p Diamine mit Monaminen können zwei verschiedene Monamine in die Reaktion eingreifen, von denen nur das eine primär sein muss. Für das Diamin und ein Monamin gelten die Bedingungen, welche für die Bildung eines Indamins nöthig sind, d. h. das Diamin darf nur an einem Stickstoff substituirt sein und das Monamin muss eine unbesetzte Parastelle enthalten. Da ein Indamin stets als Zwischenprodukt auftritt, so beruhen alle drei erwähnten Methoden auf derselben Reaktion, d. h. es bildet sich Indamin entweder aus dem Diamidodiphenylamin oder durch Condensation des Diamins mit Monamin. Das Monamin, welches auf das Indamin reagirt, darf in der Amidogruppe nicht substituirt sein, kann jedoch besetzte Parastellen enthalten. Der Umstand, dass nicht alle primären Monamine zu dieser Reaktion brauchbar sind, dass u. A. Monamine mit besetzten Orthostellen, wie das Mesidin und das benachbarte Metaxylidin mit Indaminen kein Safranin bilden (*41*), lassen vermuthen, dass die Monamine nicht nur mit dem Stickstoff, sondern gleichzeitig mit einer Orthostelle des Kerns eingreifen.

Diese Annahme wird durch die Thatsache gestützt, dass die Formel des einfachsten Safranins keine symmetrische sein kann, weil sich ihre Amidogruppen als ungleichwerthig erwiesen haben. Es lassen sich nämlich zwei verschiedene in je einer Amidogruppe substituirte Alkylderivate herstellen, welche sich beide in Diazoverbindungen überführen lassen, also noch eine freie Amidogruppe enthalten (*1*, *41*).

In letzter Zeit sind auf Grund der obigen Thatsachen verschiedene Constitutionsformeln für das einfachste Safranin vorgeschlagen worden, doch lässt sich nur eine derselben, die Formel

von Witt, mit ersteren in Einklang bringen. Nach Witt geht die Safraninbildung aus dem einfachsten Indamin und Anilin folgendem Schema gemäss von Statten:

Indamin. + salzsaures Anilin. = Salzsaures Phenosafranin. + 4H

Das Anilin lagert sich nach dieser Auffassung mit seinem Benzolkern an den Diphenylaminstickstoff, es entsteht ein Derivat des Triphenylamins und die Indaminbindung wird gelöst, gleichzeitig greift der Stickstoff des Anilins in einen Kern des ursprünglichen Indamins, und zwar in die Orthostelle zum Diphenylaminstickstoff ein und es schliessen die Stickstoffatome den Azinring. Diese Safraninformel, welche in abgekürzter Form die folgende Gestalt hat:

$$H_2N - C_6H_3 \begin{array}{c} N \\ | \\ N \\ / \backslash \\ Cl\ C_6H_4NH_2 \end{array} C_6H_4$$

entspricht den Thatsachen vorzüglich.

Hier sind die beiden Amidogruppen ungleichwerthig, und daher die Verschiedenheit der Alkylsubstitutionsprodukte verständlich. Der fünfwerthige, gleichzeitig an Chlor und an Benzol gebundene Stickstoff würde der grossen Beständigkeit der einsäurigen Safraninsalze Rechnung tragen.

Eine weitere Stütze hat diese Formel durch die Beobachtung erhalten, dass die Safraninbase ein Wassermolekül enthält (*49*), sowie durch die Darstellung andrer Phenylazoniumverbindungen.

Witt erhielt einen solchen Körper durch Einwirkung von Phenanthrenchinon auf oAmidophenyl-βNaphtylamin

$$H_2N - C_{10}H_6 - NH - C_6H_5$$

und ertheilt demselben die Formel:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ \diagdown \underset{\displaystyle HO \diagup \; | \; C_6H_5}{N} \diagup \end{matrix} C_{14}H_8$$

Hierher gehören offenbar auch die durch Einwirkung von Chinondichlorimid sowie von Nitrosodimethylanilin auf Phenyl-βNaphthylamin (*50*, *52*) erzeugten Farbstoffe. (Siehe Seite 160.)

Die Safraninfarbstoffe sind in Gestalt ihrer einsäurigen Salze meist roth gefärbt, durch Einführung von Alkoholradikalen in die Amidogruppen wird diese Färbung nach violett hin modificirt.

Die Einführung von Methoxyl- und Aethoxylgruppen in die Benzolkerne bewirkt dagegen eine Aenderung der Nüance nach gelb.

Auf der thierischen Faser sowie auf mit Tannin gebeizter Baumwolle fixiren sich die Safranine mit grosser Leichtigkeit und erzeugen darauf die Nüance ihrer einsäurigen Salze. Ungebeizte Baumwolle fixirt ebenfalls geringe Mengen davon.

Die zweisäurigen Salze entstehen durch concentrirte Salzsäure und sind blau, die dreisäurigen durch concentrirte Schwefelsäure und sind grün gefärbt. Beide existiren nur bei Gegenwart eines Ueberschusses der betreffenden Säure und werden durch Wasser in die einsäurigen umgewandelt.

Die Basen, welche man durch Zersetzen der Sulfate mit Barythydrat darstellen kann, sind in Wasser leicht löslich und besitzen meist die Färbung der einsäurigen Salze. Durch Kohlensäure werden sie in das Carbonat übergeführt.

Durch Reduktion gehen die Safranine in Leukokörper über, welche in saurer Lösung ziemlich beständig sind, in alkalischer jedoch fast augenblicklich durch den Luftsauerstoff in die ursprünglichen Farbstoffe übergeführt werden. Nimmt man die Reduktion mit saurer Zinnchlorürlösung vor, so wird für 1 Molekül Safranin 1 Molekül $SnCl_2$ verbraucht. Daraus geht hervor, dass der Safranin bei seinem Uebergang in die Leukobase zwei Wasserstoffatome addirt.

Durch anhaltendes kochen mit Zinkstaub und Salzsäure geht das Phenosafranin in eine farblose sehr beständige Base: $C_{18}H_{19}N_3O$ über.

Safranine bilden sich, ausser den oben erwähnten Reaktionen, bei der Einwirkung von Aminen auf Amidoazokörper (*45*), sowie

bei Oxydation der letzteren, schliesslich bei der Oxydation der Mauveïne (*28*).

Die Bildung aus Amidoazokörpern beruht wohl auf einer Spaltung derselben in Paradiamine und Monamine, also auf dem Princip der schon mitgetheilten Entstehungsweise.

Zur technischen Darstellung der Safranine bedient man sich jetzt ausschliesslich des Verfahrens, welches auf der Oxydation von 1 Mol. Paradiamin mit 2 Mol. Monamin beruht.

Man erhält das betreffende Basengemisch durch Reduktion von Amidoazokörpern. Man stellt gewöhnlich aus Orthotoluidin (meistens benutzt man die aus Orthotoluidin und Anilin bestehenden Fuchsinéchappés) durch Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure, ein Gemisch von Amidoazotoluol und Orthotoluidin oder Anilin dar. Man reducirt darauf mit Zinkstaub oder Eisen und Salzsäure und erhält so ein Gemisch von 1 Mol. p Toluylendiamin mit 2 Mol. o Toluidin oder 1 Mol. Toluidin und 1 Mol. Anilin. Dieses Gemisch wird in verdünnter neutraler Lösung mit Kaliumbichromat versetzt und längere Zeit gekocht. Es entstehen dabei zunächst Indamine, welche beim Kochen mit überschüssigem Monamin bei Gegenwart des Oxydationsmittels in Safranin übergeführt werden. Gleichzeitig bilden sich dabei violette Farbstoffe (Mauveïn?), welche einen schwächer basischen Charakter besitzen und sich deshalb durch Zusatz von Soda oder Kreide fällen lassen, während das Safranin in Lösung bleibt und daraus durch Kochsalz abgeschieden wird.

Als Farbstoffe kommen fast nur die Tolusafranine zur Verwendung; letztere erstreckt sich hauptsächlich auf die Baumwollfärberei. Man benutzt die Körper meistens unter Zusatz von gelben Farbstoffen (Chrysoidin, Auramin, Curcuma) zur Erzeugung scharlachrother Töne, welche dem mit Alizarin hervorgebrachten Türkischroth ähnlich sind, diesem jedoch an Echtheit bedeutend nachstehen.

Auch in der Seidenfärberei findet das Safranin zur Erzeugung schöner Rosatöne Verwendung.

Phenosafranin $C_{18}H_{14}N_4$ (*22, 1, 2, 3*).

Dieser Körper wurde zuerst von Witt durch Oxydation von 1 Mol. Paraphenylendiamin und 2 Mol. Anilin dargestellt (*4*). Er entsteht ferner durch Oxydation gleicher Moleküle von Anilin und p Diamidodiphenylamin (*1*).

Die freie Base lässt sich durch genaues Zersetzen des Sulfats

mit Baryumhydrat erhalten. Concentrirt man die erhaltene Lösung im Vakuum, so krystallisirt die Base plötzlich in kleinen grünglänzenden Blättchen aus und hat dann ihre leichte Löslichkeit in Wasser verloren.

Ihre Zusammensetzung entspricht nach dem Trocknen bei 100° der Formel $C_{18}H_{16}N_4O = C_{18}H_{14}N_4 + H_2O$. Bei 150° verliert sie jedoch etwa $^1/_2$ Mol. Wasser.

Die Safraninbase ist ziemlich veränderlich und spaltet schon beim Kochen mit Wasser Ammoniak ab.

Die alkoholische Lösung, sowohl der Base als der Salze, zeigt starke Fluorescenz, welche den wässerigen Lösungen völlig abgeht.

Das Chlorhydrat $C_{18}H_{14}N_4HCl$ krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in grünglänzenden Blättchen, aus reinem Wasser in langen stahlblauen Nadeln. Seine Lösungen sind schön roth gefärbt. Kochsalz, sowie concentrirte Salzsäure scheidet es daraus ab.

Nitrat, $C_{18}H_{14}N_4HNO_3$, grüne Krystalle, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in verdünnter Salpetersäure (*1*, *2*).

Sulfat (*1*), $C_{18}H_{14}N_4H_2SO_4$. Stahlblaue Nadeln.

Platinsalz (*1*), $(C_{18}H_{14}N_4HCl)_2PtCl_4$, goldglänzende Blättchen, unlöslich in Wasser.

Diacetylchlorhydrat (*1*), $C_{18}H_{12}N_4(C_2H_3O)_2HCl$. Entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das Chlorhydrat des Phenosafranins. Unlösliche braunschillernde Blättchen. Löst sich in alkoholischer Alkalilauge mit violetter Farbe. Wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Essigsäure und Phenosafranin gespalten. Jodhydrat (*1*), $C_{22}H_{19}N_4O_2J$.

Diazoverbindungen (*1*).

Chlorid: $C_{18}H_{12}N_3HCl, \diagdown N = NCl$ bildet sich bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die saure Lösung des Phenosafraninchlorhydrats. Die Lösung des Körpers ist blau gefärbt wie die zweisäurigen Salze des Safranins, ändert ihre Farbe jedoch beim Verdünnen nicht.

Platinsalz, breite blaue Nadeln.

Goldsalz, $C_{18}H_{13}N_5Cl_2(AuCl_3)_2$. Grünlich graue Nadeln. Spaltet beim Kochen mit Wasser 2N ab.

Durch Kochen der Diazoverbindung mit Alkohol entsteht der Körper $C_{18}H_{13}N_3$ (siehe unten).

Behandelt man die grüne Lösung des Phenosafranins in concentrirter Schwefelsäure mit salpetriger Säure, so entsteht nach dem

Verdünnen mit Wasser eine grün bleibende Lösung, welche vermuthlich die Tetrazoverbindung des Safranins enthält (*1*). Durch Kochen derselben mit Alkohol entsteht eine violette Base, welche mit Säuren gelbe Salze bildet. Der Körper stellt in Form seines Chlorhydrats vermuthlich das Phenazinphenylchlorid

$$C_6H_4 \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} C_6H_4, \quad N(Cl)(C_6H_5)$$

die Muttersubstanz der Safranine, dar (*43*). Interessant ist, dass die Farbenveränderungen, welche der Körper mit Säuren erleidet, genau die der acetylirten Safranine sind, dass es also mit Bezug darauf gleichgiltig zu sein scheint, ob eine Amidogruppe entfernt wird oder durch Acetyl substituirt ist! (*43*).

Derselbe Körper lässt sich mit noch grösserer Leichtigkeit aus der Base $C_{18}H_{13}N_3$ darstellen. Als Zwischenprodukt entsteht dabei eine gelbe Diazoverbindung.

α Dimethylphenosafranin (*2*), $C_{18}H_{12}N_4(CH_3)_2$.

Entsteht durch Oxydation von 1 Mol. Dimethylparaphenylendiamin mit 2 Mol. Anilin.

Chlorhydrat, $C_{20}H_{18}N_4HCl$. Fuchsinrother Farbstoff.

Nitrat, $C_{20}H_{18}N_4HNO_3$. Grünschillernde Nadeln.

Platinsalz, $(C_{20}H_8N_4HCl)_2PtCl_4$.

β Dimethylphenosafranin (*41, 43*)

entsteht durch Oxydation von 1 Mol. Paraphenylendiamin mit 1 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Anilin. Nitrat: braune Blättchen.

In Färbung dem vorigen ähnlich. Krystallographische Vergleichung der Nitrate siehe (*43*).

Diäthylsafranin (*1*), $C_{18}H_{12}N_4(C_2H_5)_2$,

α) aus 1 Molekül Diäthylparaphenylendiamin und 2 Mol. Anilin. *β*) Aus gleichen Molekülen Paraphenylendiamin, Diäthylanilin und Anilin. Beide Modifikationen bilden in grünschillernden Nadeln krystallisirende Chlorhydrate, welche roth violette Farbstoffe sind. Das Chlorhydrat der *β*-Modifikation ist in Wasser viel löslicher als das der *α*-Modifikation.

Platinsalze, $(C_{22}H_{23}N_4Cl)_2PtCl_4$.

Acetylderivate (*1*).

Die Diäthylsafranine geben beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat basische Monacetylderivate, deren Chlorhydrat nach der Formel $C_{22}H_{23}N_4ClC_2H_3O$ zusammengesetzt sind. Diese bilden braunschillernde Nadeln, welche in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe löslich sind. Die alkoholische Lösung zeigt keine Fluorescenz.

Diazokörper.

Die Diäthylsafranine bilden mit salpetriger Säure Diazokörper, welche den primären Diazoverbindungen des Phenosafranins analog sind. Die Lösung derselben ist grünlich blau gefärbt.

Das Chlorid entspricht der Formel $C_{22}H_{20}N_3HClN = NCl$.

Platinsalze. Kupferschillernde, fast schwarze Nadeln:

$$C_{22}H_{21}N_5Cl_2PtCl_4.$$

Die Thatsache, dass beide Modificationen des Dimethyl- und Diäthylsafranins Diazokörger bilden, liefert den sichern Beweis für die Existenz zweier Amidogruppen im Safranin.

Zwei isomere Monoäthylsafranine wurden auf analogem Wege dargestellt.

Die Constitution der α- und β-Verbindung entspricht vermuthlich den nachstehenden Formeln:

$$(CH_3)_2N - C_6H_3 \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} C_6H_4 \quad \text{N: Cl, } C_6H_4NH_2$$

α Dimethylsafranin.

$$H_2N - C_6H_3 \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} C_6H_4 \quad \text{N: Cl, } C_6H_4N(CH_3)_2$$

β Dimethylsafranin.

(Vergl. Indamine Seite 127).

Tetramethylphenosafranin (*2*), $C_{18}H_{10}N_4(C_2H_3)_4$.

Entsteht aus 1 Mol. Dimethylparaphenylendiamin, 1 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Anilin.

Chlorhydrat, $C_{22}H_{22}N_4HCl$.

Nitrat, $C_{22}H_{22}N_4HNO_3 + H_2O$. Bräunlich violett millimeterdicke Krystalle. Violetter, stark fluorescirender Farbstoff.

Tetraäthylphenosafranin (*1*), $C_{18}H_{10}N_4(C_2H_5)_4$.

Entsteht durch Oxydation gleicher Moleküle Diäthylparaphenylendiamin, Diäthylanilin und Anilin.

Bildet ein sehr schön krystallisirendes Zinkdoppelsalz, welches einen goldgelben Reflex zeigt. Blauvioletter Farbstoff, welcher auf Seide eine prachtvolle Fluorescenz zeigt, am Licht jedoch sehr schnell

verändert wird. Derselbe hat unter dem Namen Amethystviolett Verwendung gefunden.

Platinsalz, $(C_{26}H_{30}N_4HCl)_2PtCl_4$.

Das Tetraäthylsafranin wird weder durch salpetrige Säure noch durch Essigsäureanhydrid angegriffen

Tolusafranin (*24*), $C_{21}H_{20}N_4$.

Chlorhydrat, $C_{21}H_{20}N_4HCl$, feine röthlichbraune Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol.

$(C_{21}H_{20}N_4HCl)_2PtCl_4$, gelbrothes krystallinisches Pulver.

Nitrat, $C_{21}H_{20}N_4HNO_3$, rothbraune, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Pikrat, $C_{21}H_{20}N_4C_6H_2(NO_2)_3OH$.

In Wasser und Alkohol unlösliche braunrothe Nadeln.

Ausser der Orthoverbindung, welche durch Oxydation von 1 Mol. p Toluylendiamin und 2 Mol. Orthotoluidin entsteht, existirt eine Verbindung, welche aus gleichen Molekülen Toluylendiamin, Para- und Orthotoluidin gebildet ist, und sich durch schwierige Löslichkeit von der vorigen unterscheidet. Beide kommen in Gestalt ihrer Chlorhydrate im Safranin des Handels vor. Letzteres enthält, wenn es, wie dieses üblich ist, aus einem Gemisch von Anilin und Toluidin bereitet wurde, das niedere Homologe $C_{20}H_{18}N_4$. Alle diese Farbstoffe sind in der Nüance fast nicht von einander unterschieden. Sie erzeugen auf Seide, Wolle oder tannirter Baumwolle Farbtöne, welche zwischen Fuchsin und Ponceau etwa die Mitte halten.

Oxydirt man Paraphenylendiamin mit 2 Mol. Orthoanisidin oder 2 Molekülen Orthoamidophenetol, so entstehen Farbstoffe, welche als Oxymethyl- oder Oxyäthylderivate des Phenosafranins aufzufassen sind. Dem Orthoanisidinkörper dürfte die Zusammensetzung: $C_{18}H_{12}(OCH_3)_2N_4$ zukommen.

Aehnliche Produkte entstehen, wenn das Orthoanisidin zur Hälfte durch Paraanisidin oder ein anderes primäres Monamin ersetzt wird. Diese Farbstoffe zeichnen sich vor dem Safranin durch eine gelbstichige, sehr reine Nüance aus. Auf Seide gefärbt, fluoresciren dieselben stark und erzeugen Nüancen, welche den mit Eosin erhaltenen ähnlich sind. Wegen ihres hohen Preises haben dieselben bisher keine technische Verwendung gefunden.

Körper $C_{18}H_{13}N_3$ (*43*, *49*). Derselbe entsteht, wie schon oben erwähnt, durch Kochen der primären Diazoverbindung des Phenosafranins mit Alkohol.

Seine Salze sind fuchsinroth gefärbt und fluoresciren in alkoholischer Lösung nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelbbrauner Farbe, die Lösung färbt sich beim Verdünnen grün, später direkt roth, ohne dass hier Blau als Zwischenphase auftritt.

Nitrat, $C_{18} H_{13} N_3 HNO_3$, bildet braune, schwerlösliche Nadeln.

Chlorzinkdoppelsalz: braunglänzende Nadeln.

Acetylderivat, $C_{18} H_{12} N_3 C_2 H_3 O$, bildet einsäurige gelb gefärbte Salze. Im freien Zustande zeigt es eine violette Farbe.

Hierher gehören offenbar die einerseits von Witt *(52)*, andrerseits von Nietzki und Otto *(50, 51)* durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin, sowie von Chinondichlorimid auf Phenyl-βNaphtylamin dargestellten Körper.

Durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf Phenyl-βNaphtylamin entsteht eine violette Base, welche fuchsinrothe Salze bildet. Schwefelsäure löst den Körper mit violetter Farbe, welche beim Verdünnen durch schmutzig Grün in Roth übergeht. Die Zusammensetzung der Salze entspricht der Formel: $C_{22} H_{15} N_3 . R$.

Nitrat, $C_{22} H_{15} N_3 HNO_3$, feine Nadeln oder dickere grünglänzende Krystalle.

Die Constitution der Verbindung entspricht wahrscheinlich der Formel *(50)*:

—N
R—N
C_6H_5
—NH_2

Durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenyl-βNaphtylamin entsteht ein blauvioletter Farbstoff, welcher offenbar das Dimethylderivat des vorigen ist *(52)*.

Nitrosodimethylanilin und pTolyl-βNaphtylamin erzeugen einen ebenfalls blauvioletten Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{25} H_{22} N_3 Cl$.

Aus den Salzen desselben lässt sich eine rothe Base abscheiden, welche sich in Alkohol mit orangegelber Fluorescenz löst.

In concentrirter Schwefelsäure ist die Substanz mit rothvioletter Farbe löslich, welche beim Verdünnen durch Grün und Blau in Violett übergeht. Das Nitrat ist sehr schwer löslich *(52)*.

Safranol $C_{18}H_{12}N_2(OH)_2$.

Dieser Körper entsteht durch anhaltendes Kochen von Phenosafranin mit Barytwasser oder alkoholischer Kalilauge, und muss als Phenosafranin aufgefasst werden, in welchem die beiden Amidogruppen durch Hydroxyle ersetzt sind.

Der Körper besitzt dieser Annahme gemäss einerseits saure, andrerseits schwach basische Eigenschaften.

Das Safranol bildet messingfarbene Blättchen, welche, in indifferenten Lösungsmitteln fast unlöslich, sich leicht mit tief carminrother Farbe in wässrigem Ammoniak, sowie in festen Alkalien lösen.

Säuren scheiden es daraus ab und verwandeln es, im Ueberschuss angewandt, in die schwerlöslichen Salze.

Es bildet eine rothgefärbte Diacetylverbindung, welche mit Säuren gelbe, schwerlösliche Salze bildet (*49*).

5. Magdalaroth.

Dieser seit langer Zeit bekannte und vor fast 20 Jahren von Hofmann (*27*) untersuchte Farbstoff scheint nach neueren Analysen von Julius (*44*) nicht die früher angenommene Zusammensetzung $C_{30}H_{21}N_3$ zu besitzen, dieselbe scheint vielmehr der den Safraninen analogen Formel $C_{30}H_{20}N_4$ zu entsprechen.

Das Magdalaroth wäre demnach ein Safranin der Naphtalinreihe.

Die Eigenschaften des Farbstoffs, die grosse Beständigkeit, sowie die starke Fluorescenz seiner Salze sprechen sehr für diese Auffassung. Das Magdalaroth bildet sich in kleinen Quantitäten beim Erhitzen von α Amidoazonaphtalin mit salzsaurem α Naphtylamin.

Das Chlorhydrat bildet in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche, grünschillernde Nadeln. Es wird durch Ammoniak oder Natronlauge nicht zerlegt (*27*).

Das Sulfat bildet grosse grüne Nadeln (*45*). Picrat und Platinsalz sind in Weingeist schwer löslich.

Die alkoholische Lösung der Salze zeigt eine prachtvoll gelbe Fluorescenz, welche diejenige aller Safranine übertrifft. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blauschwarzer Farbe.

6. Mauveïn $C_{27} H_{24} N_4$ (*28*).

Das Mauveïn, der erste technisch dargestellte Anilinfarbstoff (Perkin 1856), steht jedenfalls zu den Safraninfarbstoffen in naher Beziehung. Es besitzt wie diese einen starken Basencharakter und zeigt gegen Schwefelsäure ganz analoge Reaktionen. Endlich bildet sich Safranin bei der Oxydation des Mauveïns in essigsaurer Lösung. (Parasafranin: $C_{20} H_{18} N_4$) (*28*). Der alkoholischen Mauveïnlösung fehlt jedoch die für die Safranine charakteristische Fluorescenz.

Das freie Mauveïn bildet ein schwarzes Krystallpulver, in Wasser unlöslich, in Alkohol mit blauvioletter Farbe löslich. Starke Base, zieht Kohlensäure aus der Luft an, und treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus.

Es bildet mit Säuren drei Reihen von Salzen, welche sich denen des Safranins ganz analog verhalten. Die dreisäurigen entstehen nur mit concentrirter Schwefelsäure und sind grün, die zweisäurigen sind blau und wie erstere durch Wasser zersetzlich. Die einsäurigen hingegen sind beständig, krystallinisch und von rothvioletter Farbe.

Chlorhydrat, $C_{27} H_{24} N_4 H Cl$.

Kleine grünglänzende, büschelförmig vereinigte Prismen. In Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Acetat, $C_{27} H_{24} N_4 C_2 H_4 O_2$. Grünglänzende Prismen.

Carbonat. Metallgrüne Prismen. Beim Trocknen oder Kochen zersetzlich.

Die Mauveïnsalze färben auf Wolle nicht mit der ihrer Lösung eigenthümlichen rothvioletten Farbe, sondern mit der blaustichigeren Farbe der freien Base an.

Platinsalz, $(C_{27} H_{24} N_4 H Cl)_2 Pt Cl_4$, grosse goldfarbene Krystalle, schwer löslich in Alkohol.

$C_{27} H_{24} N_4 (H Cl)_2 Pt Cl_4$, dunkelblauer Niederschlag.

$C_{27} H_{24} N_4 Au Cl_3$, krystallinisches Pulver.

Aethylderivat, $C_{27} H_{23} (C_2 H_5) N_4$.

Durch Einwirkung von Jodäthyl und Alkohol.

Chlorhydrat, $C_{29} H_{28} N_4 H Cl$.

Rothbraunes Krystallpulver, schwer löslich in Wasser, leicht mit purpurrother Farbe in Alkohol.

$(C_{29} H_{28} N_4 H Cl)_2 Pt Cl_4$, goldgrüner Niederschlag.

Jodid, $C_{29} H_{28} N_4 H J . J_2$, goldgrüne Krystalle.

Pseudomauveïn, $C_{24} H_{20} N_4$.

Entsteht durch Oxydation von reinem Anilin. Dem vorigen sehr ähnlich.

$C_{24} H_{20} N_4 H Cl$. Grüne Krystalle.

$(C_{24} H_{20} N_4 H Cl)_2 Pt Cl_4$.

Die Mauveïnfarbstoffe entstehen mit geringer Ausbeute bei der Oxydation primärer Monamine in neutraler Lösung durch Kaliumbichromat, Kupferchlorid, Bleisuperoxyd und andere Oxydationsmittel. Es ist noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen, welche Monamine zur Bildung des Mauveïns fähig sind. Wahrscheinlich entsteht das Mauveïn, $C_{27} H_{24} N_4$, aus 3 Mol. Toluidin (Para und Ortho?) und 1 Mol. Anilin nach der Gleichung: $3\, C_7 H_9 N + C_6 H_7 N = C_{27} H_{24} N_4 + 10\, H$.

Ob die violette Reaktion, welche Anilinlösung mit Chlorkalk giebt, auf der Bildung von Mauveïn beruht, wie dieses oft behauptet wird, scheint zweifelhaft.

Das Mauveïn wird gegenwärtig nur noch in kleinen Mengen fabricirt und zum Drucken der englischen Briefmarken, sowie zum Weissfärben der Seide verwandt. Als ältester Anilinfarbstoff ist es von historischem Interesse. Es wurde von Perkin zuerst durch Oxydation von Allyltoluidin (unreinem?) mit chromsaurem Kali erhalten.

Das Mauveïn könnte als ein phenylirtes Safranin $C_{21} H_{19} N_4 C_6 H_5$ aufgefasst werden. Die durch Einwirkung von Anilin auf Safranin entstehenden violetten Farbstoffe sind allerdings vom Mauveïn völlig verschieden, scheinen vielmehr in die Reihe der Induline zu gehören. Die Thatsache, dass sich Mauveïne auf diesem Wege nicht darstellen lassen, kann aber kaum als Argument gegen obige Auffassung gelten, da alle diese Farbstoffe beim Kochen mit Anilin eine tiefer greifende Veränderung erleiden.

VIII. Anilinschwarz.

Die meisten in saurer Lösung zur Wirkung kommenden Oxydationsmittel erzeugen aus Anilinsalzen einen eigenthümlichen Farbstoff, welcher sich durch seine dunkele Färbung, sowie durch seine geringe Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln auszeichnet. Die Bildung dieser Substanz ist beobachtet worden bei der Einwirkung von Mangansuperoxyd (*1*), Bleisuperoxyd, Chromsäure (*2*), Eisenoxydsalzen (*3*), Ferricyanwasserstoffsäure (*3*), Uebermangansäure (*5*), von Chlorsäure allein (*6*) oder von chlorsauren Salzen bei Gegenwart gewisser Metallsalze (*7*), unter denen namentlich Kupfer- und Vanadverbindungen eine bedeutende Rolle spielen. In allen Fällen wirken diese Agentien wasserstoffentziehend auf das Anilin.

Die Bildung des Anilinschwarz aus Chloraten und den oben erwähnten Metallsalzen ist namentlich dadurch von Interesse, dass hier meist nur geringe Mengen von letzteren Verbindungen nöthig sind, um relativ grosse Mengen von Anilin zu oxydiren. Das wirksamste von allen Metallen ist in dieser Hinsicht das Vanad. Nach Witz (*8*) genügt 1 Th. Vanadin, um mit Hilfe der nöthigen Chloratmenge 270000 Th. Anilinsalz in Anilinschwarz überzuführen. Nächst dem Vanad sind Cer (*32*) und Kupfer die wirksamsten Metalle, bedeutend schwächer wirkt das Eisen.

Aus dieser Thatsache geht hervor, dass den Metallen hier nur eine übertragende Wirkung zukommt. Fasst man den Umstand ins Auge, dass nur solche Metalle einen Einfluss auf die Anilinschwarzbildung zeigen, welche mehrere Oxydations- oder Chlorirungsstufen zu bilden im Stande sind, so liegt die Vermuthung nahe, dass die höheren Metalloxyde selbst die Oxydation des Anilins bewirken, und diese Oxyde durch das vorhandene Chlorat stets regenerirt werden.

Bei Anwendung von Kupferchlorid lässt sich, wenn man mit

einer ungenügenden Menge Kaliumchlorat arbeitet, in der That die Bildung von Kupferchlorür in dem Gemisch nachweisen.

Für die Bildung von Anilinschwarz ist es, so lange man mit Lösungen arbeitet, nöthig, dass letztere sauer sind. Die Schwarzbildung geht jedoch auch z. B. mit Kaliumchlorat und Kupfer, selbst bei Gegenwart eines Anilinüberschusses von Statten, sobald man die Flüssigkeit eintrocknen lässt, wie dieses beim Schwarzdruck auf der Zeugfaser geschieht.

Bei der Einwirkung von Chlorsäure auf Anilin findet die Schwarzbildung ebenfalls nur beim Eintrocknen statt. Chlorsaures Anilin ist in Lösung ziemlich beständig, das krystallisirte Salz verwandelt sich jedoch beim Trocknen in Anilinschwarz, welches meist noch die Krystallform des Anilinchlorats zeigt (*33*).

Schliesslich entsteht das Anilinschwarz bei der Elektrolyse von Anilinsalzen am positiven Pol (*10*, *16*).

Die bei allen diesen Reaktionen entstehenden Produkte zeigen im Grossen und Ganzen dieselben Eigenschaften. Als Hauptprodukt bildet sich stets ein Körper von schwachem, aber deutlich ausgesprochenem Basencharakter, welchem im freien Zustande eine dunkelviolette, fast schwarze Farbe zukommt, während seine Salze dunkelgrün gefärbt sind.

Letztere sind leicht zersetzlich und werden durch Waschen mit Wasser schon theilweise zerlegt, doch gelingt es nur schwierig, die Säuren daraus vollständig zu entfernen.

Die Base ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich, sie löst sich in Anilin, wenn auch schwierig, mit violetter (*11*) Farbe, welche bei längerem Stehen in eine braune übergeht, leichter mit blaugrüner Farbe in Phenol (*12*). Concentrirte Schwefelsäure nimmt den Körper mit violetter Farbe auf, Wasser fällt ihn daraus in Form des dunkelgrünen Sulfats. Rauchende Schwefelsäure wandelt ihn, je nach Stärke und Wirkungsdauer, in verschiedene Sulfosäuren um, welche im freien Zustande grün gefärbt sind, während den leicht löslichen Alkalisalzen eine schwarzviolette Färbung zukommt (*11*).

Die Salze des Anilinschwarz sind unbeständig und lassen sich nicht leicht mit constantem Säuregehalt darstellen. Das Chlorhydrat verliert beim Trocknen allmählich Salzsäure. Bei der Behandlung mit Platinchlorid fixirt es wechselnde Mengen davon.

Essigsäureanhydrid verwandelt das Anilinschwarz in ein in con-

centrirter Schwefelsäure unlösliches, nur schwach gefärbtes Acetylderivat (*34*).

Jodmethyl und Jodäthyl scheinen substituirend einzuwirken, doch sind die entstandenen Produkte in ihrem Verhalten wenig von dem ursprünglichen Körper verschieden (*34*). Durch Behandlung mit Kaliumbichromat entsteht aus dem Anilinschwarz eine chromsäurehaltige violettschwarze Verbindung, welche durch Säuren nicht grün gefärbt wird und das Chromat der Schwarzbase zu sein scheint. (Chromschwarz) (*34*).

Energische Oxydationsmittel, z. B. Chromsäure in stark saurer Lösung, führen das Anilinschwarz fast vollständig in Chinon über (*34*). Reduktionsmittel erzeugen zunächst eine unlösliche Leukoverbindung, welche sich bei Gegenwart von Säuren langsam, bei Gegenwart von Alkalien sehr schnell an der Luft zu Anilinschwarz oxydirt (*34*).

Energische Reduktionsmittel, z. B. Salzsäure und Zinn, Jodwasserstoffsäure und Phosphor bewirken bei längerem Kochen eine vollständige Spaltung des Körpers. Als Spaltungsprodukte treten dabei p Phenylendiamin, p Diamidodiphenylamin (*34*) nebst kleinen Mengen von Diphenylamin auf. Bei der trockenen Destillation liefert das Anilinschwarz Anilin, p Phenylendiamin, Diamidodiphenylamin und Diphenylparaphenylendiamin (*33*).

Bei längerer Einwirkung von Anilin auf die Anilinschwarzsalze entstehen indulinartige Produkte, von denen ein blauer Farbstoff, $C_{36} H_{29} N_5$ oder $C_{36} H_{31} N_5$, isolirt wurde (*18*).

Dieser Körper löst sich ähnlich wie die Induline im Zustande der freien Base mit rother Farbe in Alkohol und Aether, während den Salzen eine blaue Farbe zukommt. Er steht vielleicht in ähnlicher Beziehung zum Anilinschwarz, wie die von Witt und Thomas entdeckten höheren Induline zu dem Indulin $C_{18} H_{15} N_3$ (s. pag. 173).

Die zahlreichen vom Anilinschwarz ausgeführten Analysen ergaben die Thatsache, dass dasselbe aus dem Anilin durch einfache Wasserstoffspaltung entsteht. Sie führen sämmtlich annähernd zu dem einfachsten Ausdruck $C_6 H_5 N$. Selbstverständlich entspricht das Molekül einem Multiplum dieser Formel, doch liess bis jetzt die Unbeständigkeit der Salze eine genaue Molekulargewichtsbestimmung nicht zu.

Es sind von verschiedenen Chemikern die nachstehenden Formeln aufgestellt worden:

1. $C_{12} H_{10} N_2$
2. $C_{18} H_{15} N_3$
3. $C_{24} H_{20} N_4$
4. $C_{30} H_{25} N_5$.

Formel 1. wurde von Kayser (*12*), Formel 3. von Goppelsröder (*15*) und die Formeln 2. und 4. von Nietzki aufgestellt.

Die Formel 4. stützte sich hauptsächlich auf die Bildung des oben erwähnten blauen Farbstoffes, welcher als phenylirtes Anilinschwarz $C_{36} H_{29} N_5 — C_6 H_5$ aufgefasst wurde; seitdem jedoch Witt (*27*) gezeigt hat, dass aus dem Indulin $C_{18} H_{15} N_3$ durch Behandlung mit Anilin Farbstoffe entstehen, welche 5 Stickstoffatome im Molekül enthalten, ist dieses Argument für die Formel $C_{30} H_{25} N_5$ hinfällig geworden.

Sucht man die Wasserstoffmenge zu bestimmen, welche für die Ueberführung des Anilinschwarz in seine Leukoverbindung nöthig ist, so findet man, dass für die Formel $C_{18} H_{15} N_3$ annähernd 2 Wasserstoffatome addirt werden. Letztere Formel scheint also dem Molekulargewicht des Körpers zu entsprechen (*9*). Der durchgehend etwas zu niedrige Wasserstoffgehalt, welcher bei den Analysen des Anilinschwarz gefunden wurde, lässt jedoch eine um 2 Wasserstoffatome niedrigere Formel, $C_{18} H_{13} N_3$, ebenfalls möglich erscheinen.

Die Thatsache, dass das Anilinschwarz bei der Oxydation in Chinon, bei der Reduktion in Paraphenylendiamin, Diamidodiphenylamin etc. übergeht, lässt deutlich erkennen, dass bei der Condensation der Anilinmoleküle das Stickstoffatom des einen in den Benzolkern des andern Restes, und zwar in die Parastelle zum Stickstoff eingreift. Diese Auffassung entspricht einigermassen einer von Goppelsröder aufgestellten Constitutionsformel (*15*), in welcher die Benzolkerne durch Imidgruppen zu einem Ring verkettet angenommen werden.

Diese völlig symmetrische Formel erklärt jedoch den Farbstoffcharakter des Körpers nicht zur Genüge. Die Bildung eines beständigen Leukokörpers lässt vielmehr vermuthen, dass mindestens zwei Stickstoffatome des Moleküls noch unter einander in Bindung stehen.

Suida (*33*) und Lichti betrachten das aus Anilinchlorat dargestellte Schwarz als ein Chlorderivat. Der Umstand, dass das Produkt beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure Salz-

säuregas entwickelt und sich in ein fast chlorfreies Sulfat verwandelt, spricht jedoch entschieden gegen diese Auffassung.

Orthotoluidin wird unter analogen Bedingungen in eine dem Anilinschwarz offenbar homologe Substanz, C_7H_7N, umgewandelt (*34*).

Dieser Körper ist in seinen Eigenschaften dem Anilinschwarz durchaus ähnlich. Die Salze desselben sind dunkelgrün, die Base blauschwarz. Letztere unterscheidet sich von der Anilinschwarzbase dadurch, dass sie sich mit blauvioletter Farbe in Chloroform löst (*34*). Paratoluidin giebt bei der Oxydation keinen anilinschwarzähnlichen Körper.

Ausser dem hier beschriebenen Körper enthält das auf dem einen oder anderen Wege dargestellte Anilinschwarz meist noch andere Produkte. Eines derselben bildet sich durch gelindere Oxydation und unterscheidet sich von dem oben beschriebenen Körper durch eine lebhafter grüne Farbe seiner Salze und eine lebhafter violette Farbe der freien Base, sowie durch eine bedeutende Löslichkeit in Alkohol, Eisessig etc. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit rothvioletter Farbe.

Diese Substanz bildet in Form seiner Salze vermuthlich den Hauptbestandtheil des unter dem Namen Emeraldin früher zur Verwendung gekommenen grünen Farbstoffes, und ist vermuthlich identisch mit dem gemeinsamen Oxydationsprodukt von pPhenylendiamin und Diphenylamin (*17*).

Eine interessante Bildungsweise dieser Substanz ist von Caro (*16*) beobachtet worden.

Oxydirt man eine wässerige Lösung von freiem Anilin mit Kaliumpermanganat und filtrirt von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd ab, so entsteht eine gelbliche Flüssigkeit, aus welcher sich mit Aether ein gelber amorpher Körper ausschütteln lässt.

Dieser Körper geht bei blosser Berührung mit Säuren in das grüne Salz des Emeraldins über. Ein Körper von den Eigenschaften des Emeraldins entsteht ferner bei der Oxydation des Paraamidodiphenylamins unter gleichzeitiger Chinonbildung, reichlicher und ohne Auftreten von Chinon, wenn diese Base mit dem gleichen Molekül Anilin zusammen oxydirt wird (*17*). Durch weitere Oxydation geht der Körper in eine dunkler gefärbte Substanz über, deren Identität mit dem Anilinschwarz zweifelhaft erscheint. Die Bildung des Körpers aus Paraphenylendiamin und Diphenylamin liesse vermuthen, dass derselbe ein phenylirtes Indamin

$$\begin{array}{l} H_2N = C_6H_4 \\ C_6H_5 - N - C_6H_4 \end{array} \rangle N \text{ sei.}$$

Das Anilinschwarz geht durch energischere Oxydation, namentlich bei der Behandlung mit chlorabgebenden Agentien in ein dunkleres Produkt über, welches durch Säuren nicht mehr grün gefärbt wird.

Kocht man essigsaures oder einfacher salzsaures Anilinschwarz längere Zeit mit Anilin, so entsteht, wie schon erwähnt, neben anderen Farbstoffen ein Körper von der Zusammensetzung $C_{36}H_{29}N_5$. Die freie Base löst sich in Aether mit fuchsinrother Farbe und bildet mit Säuren in Wasser unlösliche, in Alkohol mit blauer Farbe lösliche Salze (*18*).

$C_{36}H_{29}N_5HCl$. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, kupferglänzenden Nadeln.

$(C_{36}H_{29}N_5HCl)_2PtCl_4$, violetter, in Alkohol schwer löslicher Niederschlag.

$C_{36}H_{29}N_5HJ$, dem Chlorhydrat ähnlich.

$C_{36}H_{29}N_5C_6H_2(NO_2)_3HO$. Schwer löslicher Niederschlag.

Technisches Anilinschwarz.

Das Anilinschwarz wird fast niemals wie die übrigen Farbstoffe in den Farbenfabriken dargestellt, sondern stets auf der Faser erzeugt. Es findet in der Kattundruckerei und Baumwollfärberei eine sehr ausgedehnte Verwendung, für Wolle wird es bis jetzt nur wenig angewandt. Für den Druck von Anilinschwarz sind unzählige Recepte veröffentlicht und Patente genommen worden, welche alle auf der einen oder anderen der am Eingang mitgetheilten Bildungsweisen des Körpers beruhen.

Am häufigsten ist Kaliumchlorat bei Gegenwart von Kupfersalzen (*7*) als Oxydationsmittel verwendet worden. Da nun die löslichen Kupferverbindungen die eisernen Theile des Druckapparates stark angreifen, hat man erstere durch Schwefelkupfer (*19*) ersetzt, welches nach dem Aufdrucken an der Luft theilweise in Kupfersulfat verwandelt wird, und als solches zur Wirkung kommt.

Man druckt z. B. ein mit Stärkekleister verdicktes Gemisch von salzsaurem Anilin, Kaliumchlorat und Kupfersulfid auf. Die bedruckten Zeuge kommen nun in die warme Hänge, einen auf ca. 30° geheizten feuchten Raum. Hier findet zunächst eine Oxydation des

Schwefelkupfers und in demselben Maasse die Oxydation des Anilins zu Anilinschwarz statt.

In neuerer Zeit hat man das Schwefelkupfer durch Vanadverbindungen (Vanadsäure, Vanadiumchlorid) zu ersetzen versucht, wie es scheint jedoch, ohne bedeutenden praktischen Erfolg. Neben dem Schwefelkupfer finden hauptsächlich noch Ferro- und Ferricyankalium Verwendung. Man druckt ein Gemisch dieser Salze mit Anilinsalz und Kaliumchlorat auf und entwickelt in der warmen Hänge. Vermuthlich wirkt hier das Ferricyanid oxydirend auf das Anilin, während das gebildete Ferrocyanid durch die vorhandene Chlorsäure stets wieder in das Ferrisalz verwandelt wird. Den Eisencyanverbindungen kommt somit eine ähnliche übertragende Wirkung zu wie den Kupfer- und Vanadverbindungen. Nach Aussage von Praktikern soll das auf diesem Wege erhaltene Schwarz von dem mit Kupfer erzeugten in seinen Eigenschaften etwas abweichen, doch liesse sich dieser Umstand vielleicht einem in ersterem vorhandenen Gehalt an Berlinerblau zuschreiben.

Statt des Anilinchlorhydrats und Kaliumchlorats hat man in letzter Zeit auch Anilinsulfat und Bariumchlorat in der Schwarzdruckerei angewandt.

Für die Druckerei ist es durchaus nöthig, dass die Schwarzbildung nicht schon innerhalb der flüssigen Druckmasse vor sich geht, da sonst die letztere sehr bald unbrauchbar wird. Es können daher Oxydationsmittel wie Chromsäure, Mangansuperoxyd etc., welche direkt auf das Anilin oxydirend wirken, nicht angewandt werden.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in der Baumwollfärberei. Hier ist im Gegentheil sogar eine möglichst rasche Oxydation resp. Schwarzbildung erwünscht.

Man hat zur Baumwollfärberei häufig die Bildung von Anilinschwarz aus Mangansuperoxyd und Anilinsalzen benutzt.

Baumwolle wurde mit Mangansuperoxyd imprägnirt, indem man zunächst aus Manganchlorür und Alkalilauge Manganoxydul darauf niederschlug, und dieses durch Oxydation an der Luft oder durch ein Chlorkalkbad in Superoxyd verwandelte. Auf dem erhaltenen sogenannten Manganbistre schlägt sich beim Einbringen in eine saure Anilinlösung Anilinschwarz nieder, welches fest auf der Faser haftet.

Gegenwärtig wird in der Färberei fast ausschliesslich Chromsäure als Oxydationsmittel angewandt. Man mischt eine stark schwefel-

saure Anilinlösung mit Kaliumbichromat und bringt die Baumwolle hinein. Beim Erhitzen schlägt sich das entstehende Anilinschwarz fest auf der Faser nieder. In allen Fällen wird das entstehende Anilinschwarzsalz durch ein schwach alkalisches Bad (Soda oder Kreide) in die schwarze Base verwandelt.

Ob das auf der Faser erzeugte Schwarz in allen Fällen mit den bisher untersuchten Produkten identisch ist, muss zweifelhaft erscheinen.

Die Bedingungen beim Schwarzdruck sind jedenfalls wesentlich andere als bei der Darstellung des oben beschriebenen Körpers in Substanz. Wie schon bemerkt, findet die Schwarzbildung aus Anilinsalzlösungen mit Chlorat und Metallsalzen nur dann statt, wenn erstere einen starken Säureüberschuss enthalten. Im Zeugdruck müssen überschüssige Mineralsäuren jedoch streng vermieden werden, da sie in der späteren warmen Hänge zur Zerstörung der Faser führen, und ausserdem die Schwarzbildung bereits in der flüssigen Druckmasse stattfinden würde.

Man wendet aus diesem Grunde meist einen Ueberschuss von freiem Anilin an, und ersetzt häufig noch einen Theil des salzsauren Anilins durch das weinsaure Salz.

Ein solches Gemisch bildet selbst bei längerem Stehen kein Anilinschwarz, die Bildung desselben geht erst von Statten, wenn die Masse auf der Zeugfaser bis zu einem gewissen Grade eintrocknet.

Im Allgemeinen scheint die Oxydation auf der Zeugfaser eine höhere und weiter gehende zu sein, als beim Arbeiten in Lösungen.

Das in Substanz dargestellte Schwarz wird bei der Behandlung mit Säure stets in das dunkelgrüne Salz übergeführt. Für das auf der Faser erzeugte Schwarz ist dieses „Nachgrünen“ ein grosser Uebelstand. Saure Dämpfe, wie sie häufig in den Arbeitslokalen auftreten, namentlich schweflige Säure, welche sich beim Brennen des Leuchtgases entwickelt, ändert die Nüance der schon fertigen Druckwaare.

Durch energischere Oxydation hat man nun dieses Nachgrünen des Anilinschwarz zu vermeiden oder wenigstens auf ein Minimum zu reduciren gesucht. Die hierbei entstehenden Körper sind jedenfalls von dem oben beschriebenen verschieden und vielleicht höhere Oxydations- oder Chlorirungsprodukte desselben.

Auch durch nachträgliche Behandlung mit Kaliumbichromat (Bildung des Anilinschwarzchromats) sowie durch eine schwache

Chlorkalkbehandlung sucht man dem Uebelstand des Nachgrünens abzuhelfen.

Das auf der Faser erzeugte Anilinschwarz gehört zu den solidesten Farben. Es ist völlig beständig gegen Seifenbäder, wird von Licht und Luft sehr wenig angegriffen und verträgt eine schwache Behandlung mit Chlor. Stärkere Chlorbehandlungen führen es in ein röthliches Braun über.

IX. Induline und Nigrosine.

Unter obigen Bezeichnungen fasst man eine Reihe von Farbstoffen zusammen, welche durch Einwirkung gewisser Azo- und Nitrokörper auf aromatische Amine gebildet werden und denen sämmtlich eine blaugraue oder schwarzblaue Färbung zukommt.

Die Bildung dieser Körper ist eine sehr mannigfaltige. Fast alle Azo-, Azoxy- und Amidoazokörper reagiren in der Hitze auf Anilinsalze und die Salze anderer aromatischer Amine unter Bildung derartiger Farbstoffe, und es lässt sich nicht sagen, in wie weit die bei verschiedenen Reaktionen entstehenden Körper identisch sind. Auch bei Oxydation aromatischer Basen entstehen Farbstoffe, welche vermuthlich in die Reihe der Induline zu zählen sind.

Am sorgfältigsten studirt sind die Körper, welche durch Einwirkung von Amidoazobenzol auf Anilinsalze entstehen. Diese Reaktion wurde zuerst von Caro und Dale (*21*), später von Martius und Griess (*22*) beobachtet. Hofmann und Geyger (*23*) untersuchten später den dabei entstehenden Körper.

Beim Erhitzen von Amidoazobenzol mit salzsaurem Anilin auf 160° bildet sich unter Austritt von Ammoniak ein blauvioletter Farbstoff, $C_{18} H_{15} N_3$, welcher als erstes Glied der Indulinreihe anzusehen ist (*23*).

Die freie Base bildet ein braunviolettes Pulver, welches in Wasser unlöslich, sich mit rothbrauner Farbe in Weingeist löst (*23*).

Chlorhydrat $C_{18} H_{15} N_3 H Cl$ (*23*). Blaue undeutliche Krystalle, unlöslich in Wasser, in Alkohol mit blauvioletter Farbe löslich.

Das Jodhydrat $C_{18} H_{15} N_3 H J$ ist dem vorigen ähnlich.

Pikrat $C_{18} H_{15} N_3 C_6 H_2 (N O_2)_3 O H$. Blaues unlösliches Pulver (*23*).

Nach von Dechend und Wichelhaus (*24*) entsteht derselbe Körper bei gemässigter Einwirkung von Nitrobenzol auf salzsaures

Anilin, eine Reaktion, welche zuerst Städeler (*25*) beobachtete. Interessant ist die von Witt (*26*) beobachtete Bildung des Körpers beim Erhitzen des Anilinsalzes der Phenylamidoazobenzolsulfosäure (Tropäolin 00 Seite 36). Bei diesem Process wird Sulfanilsäure abgespalten.

Diese Reaktion lässt deutlich erkennen, dass in dem Farbstoff ein Rest des Diphenylamins enthalten ist.

Auch durch Einwirkung von Azooxybenzol auf salzsaures Anilin entsteht Azodiphenylblau (*24*).

Nach Wichelhaus und von Dechend geht das salzsaure Salz des Farbstoffs beim Erhitzen auf 230⁰ unter Salmiakabspaltung glatt in eine neue Farbbase: Triphenylendiamin $C_{18}H_{12}N_2$ über (*24*).

Es ist jedoch wahrscheinlich, dass diesem bereits von Städeler beobachteten Körper ein höheres Molekulargewicht, als das angenommene, zukommt.

Für die technische Darstellung des Indulins erhitzt man meistens ein Gemenge von Amidoazobenzol, salzsaurem und freiem Anilin allmählich bis zum Siedepunkt des letzteren. Es entstehen dabei zunächst rothviolette Körper, deren Farbe bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur immer blauer wird.

Witt und Thomas (*27*) haben die hier stattfindende Reaktion näher studirt und einige der entstehenden höheren Einwirkungsprodukte isolirt. Sie zeigten, dass sich beim gelinden Erwärmen von obigem Gemisch zunächst Azophenin, $C_{36}H_{29}N_5$ (*27, 28*), ein indifferenter Körper, bildet, welcher bei weiterem Erhitzen unter Austritt von Paraphenylendiamin zunächst in Azodiphenylblau $C_{18}H_{15}N_3$ (Indulin B) übergeht. Bei weiterer Erhitzung in obiger Schmelze auf 130⁰ entsteht aus diesem Indulin 3 B, $C_{30}H_{23}N_5$, ein Farbstoff, dessen Chlorhydrat braunglänzende, in Alkohol schwer lösliche Blättchen bildet. Erhitzt man die Masse längere Zeit auf ca. 170⁰, so bildet sich ein Phenylderivat des vorigen Körpers, das Indulin 6 B, $C_{36}H_{27}N_5$.

Das Chlorhydrat dieses Farbstoffes bildet grünglänzende, in Alkohol ganz unlösliche Krystallblättchen. Seine Sulfosäure färbt Wolle rein blau (*27*).

Vermuthlich sind alle diese Körper im technischen Indulin enthalten. Paraphenylendiamin und Diphenylamin sind stete Nebenprodukte der Indulinschmelze.

Nach Caro bildet sich beim Erhitzen von salzsaurem Amido-

azobenzol mit ganz neutralem, salzsaurem Anilin, unter Zusatz von etwas Wasser, auf 100° ein wasserlösliches Indulin (*29*), welches tannirte Baumwolle anfärbt.

Auch durch Erhitzen des Azobenzols mit salzsaurem Anilin entstehen indulinartige Farbstoffe (*25*), ein Process, welcher ebenfalls zur technischen Darstellung der Körper angewandt wird.

Unter Nigrosinen (*29*, *30*) versteht man meistens die aus Nitrobenzol und Anilinsalzen erzeugten Farbstoffe. Man erhitzt ein Gemisch von Nitrobenzol, Anilin und Salzsäure unter Zusatz von Eisenspähnen auf 180—220°. Die Farbe geht dabei durch Rothviolett bei längerem Erhitzen in ein tiefes Schwarzblau über. Ein anderes Nigrosin wird durch Erhitzen von rohem Nitrophenol (Gemenge von Ortho und Para) mit Anilinsalz und Eisen dargestellt.

Die Nigrosine unterscheiden sich von den Indulinen durch eine mehr graustichige Nüance. Ob diese durch Verunreinigungen oder durch eine Verschiedenheit des färbenden Princips bewirkt wird, ist noch nicht ermittelt.

In welcher Beziehung alle diese Körper zu dem bei der Oxydation des reinen Anilins mit Arsensäure erhaltenen Produkte stehen, ist bis jetzt nicht festgestellt. Die zahlreichen von J. Wolf (*31*) für diese Körper aufgestellten Formeln müssen als unzuverlässig angesehen werden, da alle Belege für dieselben fehlen.

Thatsache ist jedoch, dass der grösste Theil der Arsenfuchsinrückstände aus Körpern besteht, welche sich mit brauner Farbe in Schwefelsäure lösen, während die Lösung aller Induline blau gefärbt ist.

Die Eigenschaften der Indulinfarbstoffe lassen sich in Folgendem zusammenfassen:

Die meisten sind sowohl in Form ihrer Salze, als in der ihrer Basen in Wasser unlöslich, lösen sich jedoch mit grösserer oder geringerer Leichtigkeit in Weingeist.

Die Lösungen der Basen sind meist roth oder rothviolett, die der Salze blauviolett, blau oder blaugrau. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit rein blauer Farbe und wandelt sie beim Erhitzen ziemlich leicht in Sulfosäuren um, welche im freien Zustande die Farbe der Basensalze zeigen, während ihren Salzen die Farbe der freien Indulinbasen zukommt.

Durch Oxydation werden die Induline meist unter Chinonbildung zersetzt, Reduktionsmittel führen sie in an der Luft leicht oxydirbare Leukokörper über.

Die Nigrosine zeigen ein ganz ähnliches Verhalten.

Induline und Nigrosine werden in Form ihrer Chlorhydrate als spritlösliche, oder in Form der Alkalisalze ihrer Sulfosäuren als wasserlösliche Farbstoffe angewandt.

Die spritlöslichen Körper dienen hauptsächlich zur Färbung von Lacken und Firnissen, die wasserlöslichen in der Woll- und Seidenfärberei meist als Ersatzmittel für Indigocarmin.

Eine eigenthümliche Anwendung findet das Spritindulin in der Druckerei.

Man druckt dasselbe mit den Essigäthern des Glycerins (Monacetin, Diacetin) und Tannin auf. Beim Dämpfen werden diese Aether gespalten, das freiwerdende Glycerin löst das Indulin, vermittelt die Vereinigung mit dem Tannin und des Tanninlacks mit der Faser.

X. Chinolin- und Acridinfarbstoffe.

Chinolin und Acridin, sowie ihre Homologe gehören zu den Chromogenen. Ihre Chromogennatur ist eine ziemlich schwache und wird durch Eintritt von Amidogruppen nur in geringem Maasse entwickelt. Ihre einfachen Amidoderivate bilden zwar gelb gefärbte Salze, sind aber noch keine Farbstoffe. Solche entstehen erst durch gleichzeitige Anwesenheit von Benzolresten, namentlich wenn letztere selbst amidirt sind.

Diese Bedingungen treffen beim Flavanilin und dem Chrysanilin zu, welche als Derivate des Phenylchinolins und des Phenylacridins aufzufassen sind.

CH_3 — $C_6H_4NH_2$ — N

Flavanilin.

N — NH_2 — C — $C_6H_4NH_2$

Chrysanilin.

Ausserdem leiten sich vom Chinolin eine Menge von Farbstoffen ab, in denen das Chinolin nicht das eigentliche Chromogen zu sein scheint. Der Umstand, dass dieselben niemals aus reinem Chinolin, sondern aus Gemengen desselben mit seinen Homologen entstehen, deutet darauf hin, dass dieselben analog den Phenylmethanfarbstoffen constituirt sind, und dass hier ein Methankohlenstoff mehrere Chinolinringe mit einander verkettet. Derartige Körper sind die Cyanine, das Chinolinroth und vielleicht auch das Chinolingelb (?).

Cyanine (*2*, *3*, *4*, *5*).

Erhitzt man ein Gemenge von Chinolin und Lepidin (*4*) (Methylchinolin) bei Gegenwart von Alkali mit einem Alkyljodid, so tritt

die Bildung eines blauen Farbstoffes ein, welcher je ein Molekül der beiden Basen und ausserdem zweimal den betreffenden Alkoholrest enthält. Man erhält die Körper ebenfalls, wenn man ein Gemisch der Jodalkylverbindungen von Chinolin und Lepidin mit Alkali behandelt (*4*). In allen Fällen wird ein Mol. Jodwasserstoffsäure abgespalten und man erhält das Cyanin in Form seines Monojodids.

Die Cyanine sind stark basische Körper, aus deren Jodiden sich das Jod nur durch Silberoxyd entfernen lässt.

Die einsäurigen Salze sind schön blau gefärbt und krystallinisch. Sie werden bereits durch schwache Säuren (häufig schon durch Kohlensäure) in die farblosen zweisäurigen Salze übergeführt (*2*, *5*).

Die Cyanine färben die Faser blau, ihre Empfindlichkeit gegen Säure und Licht macht sie jedoch als Farbstoffe unbrauchbar.

Dimethylcyanin (*4*). Jodid $C_{21} H_{19} N_2 J$ entsteht aus den Methyljodiden von Chinolin und Lepidin. Es bildet grünglänzende, bei 291° schmelzende Nadeln. Die blaue Farbe der wässerigen Lösung wird schon durch Kohlensäure entfärbt. Die Jodäthylate der obigen Basen bilden das entsprechende Cyaninjodid $C_{23} H_{23} N_2 J$.

Ein diesem isomeres Cyanin entsteht, wenn das Lepidin durch das isomere Chinaldin ersetzt wird (*4*).

Am eingehendsten ist das zuerst von Williams (*5*), später von Hofmann (*2*) dargestellte Isoamylcyanin untersucht worden. Nach Hofmann (*2*) entsteht dasselbe aus reinem Lepidin und besitzt die Zusammensetzung $C_{30} H_{39} N_2 J$. In allen diesen Jodiden lässt sich das Jod gegen andere Säureradikale austauschen.

Möglicherweise besitzen die Cyanine eine den Phenylmethanfarbstoffen analoge Constitution und die Methylgruppe des Lepidins giebt hier den Methankohlenstoff her. Die Cyanine gehören zu den am längsten bekannten künstlichen Farbstoffen. Der erste Repräsendent der Klasse wurde im Jahre 1856 von Williams entdeckt.

Chinolinroth.

Entsteht durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Steinkohlentheerchinolin bei Gegenwart von Chlorzink (*1*, *6*).

Nach den Untersuchungen von A. W. Hofmann existiren zwei verschiedene Farbstoffe dieser Klasse, von denen der eine durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf ein Gemenge von Chinolin und Chinaldin, der andere von Chinaldin und Isochinolin entsteht.

Der Isochinolinfarbstoff bildet sich verhältnissmässig leichter und in bedeutend grösseren Ausbeuten.

Das Chinolinroth aus Isochinolin besitzt die Zusammensetzung: $C_{26} H_{18} N_2$. Es besitzt die Eigenschaften einer Base und bildet ein Chlorhydrat von der Formel $C_{26} H_{18} N_2 H Cl$. Dasselbe krystallisirt in dünnen quadratischen Blättchen oder grösseren Prismen. Es löst sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, wird daraus jedoch durch einen Salzsäureüberschuss fast vollständig abgeschieden.

Das Platinsalz entspricht der Formel:

$$(C_{26} H_{19} N_2 Cl)_2 Pt Cl_4.$$

Das Chinolinroth spaltet beim Erhitzen mit Schwefelammonium Benzylmerkaptan ab, und es entsteht eine Verbindung $C_{19} H_{14} N_2$.

Bei der trockenen Destillation entsteht eine Base von der Zusammensetzung $C_{17} H_{15} N$.

Das Chinolinroth besitzt möglicherweise eine den Triphenylmethanfarbstoffen analoge Constitution und der Methankohlenstoff des Benzotrichlorids greift hier in zwei Chinolinreste ein.

Es färbt Seide in prachtvoll eosinrother Nüance an und zeigt in diesen Färbungen eine Fluorescenz, welche die aller anderen künstlichen Farbstoffe übertrifft.

Leider sind diese Färbungen ausserordentlich lichtempfindlich.

Chinolingelb (*1, 6*) (Chinophtalon), $C_{18} H_{11} N O_2$.

Entsteht durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinaldin oder chinaldinhaltiges Steinkohlenchinolin bei Gegenwart von Chlorzink.

Das Chinolingelb bildet aus Alkohol krystallisirt feine, gelbe, bei 235° schmelzende Nadeln.

Es ist in Wasser und Aether unlöslich, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, leicht in concentrirter Schwefelsäure. Es zeigt keine basischen Eigenschaften, färbt jedoch Wolle und Seide gelb.

Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wird es in eine Sulfosäure übergeführt, welche Wolle und Seide rein gelb, wie Pikrinsäure färbt, während beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck (wahrscheinlich durch Ersetzen von Sauerstoff durch stickstoffhaltige Gruppen) basische Farbstoffe entstehen.

Aus den Homologen des Chinaldins sind mit Hilfe von Phtalsäureanhydrid ähnliche Farbstoffe dargestellt worden (*7*).

Auch aus Steinkohlentheer-Picolin und Phtalsäureanhydrid entsteht ein ähnliches Produkt von der Zusammensetzung $C_{14}H_9NO_2$ (Pyrophtalon) (7).

In allen diesen Reaktionen kann das Phtalsäureanhydrid durch die Anhydride der gechlorten Phtalsäuren ersetzt werden.

Das Chinolingelb hat wegen seines hohen Preises eine nur beschränkte Verwendung in der Wollfärberei gefunden. Die damit erzeugten Färbungen sind sehr solide, und bei geringeren Herstellungskosten würde der Körper eine grosse Bedeutung für die Färberei besitzen. Es kommt ausschliesslich in Form der Sulfosäure zur Verwendung und wird nach Art der Säurefarbstoffe angewandt. Die damit erzeugte Nüance ist ein völlig reines, von jedem Rothstich freies Gelb.

Flavanilin $C_{16}H_{14}N_2$ (*8, 9, 10*).

Dieser Farbstoff entsteht durch Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink auf 250—270°. Der Farbstoff wird aus der Schmelze durch Salzsäure ausgezogen und durch Zusatz von essigsaurem Natron und Kochsalz gefällt. Die Ausbeute ist eine sehr geringe.

Das Flavanilin ist eine starke Base; es bildet im freien Zustande lange, farblose Nadeln, welche schwierig in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol löslich sind. Schmp. 97°. Bei höherer Temperatur ist es unzersetzt flüchtig. Die einsäurigen Salze des Flavanilins sind schön gelbe Farbstoffe, welche Wolle und Seide in ziemlich rein gelber Nüance färben.

Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_2HCl$, bildet gelbrothe Prismen mit blaurothem Reflex. Es ist ziemlich leicht in Wasser löslich.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_2(HCl)_2$, bildet sich bei Zusatz von concentrirter Salzsäure zur wässerigen Lösung des vorigen. Durch Wasser sowie durch höhere Temperatur wird es zersetzt.

$C_{16}H_{14}N_2(HCl)_2PtCl_4$, gelber, krystallinischer Niederschlag.

Aethylflavanilin. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf die alkoholische Lösung der Base.

Jodid, $C_{16}H_{13}N_2(C_2H_5)HJ$, lange, rubinrothe Nadeln.

Das Flavanilin enthält eine Amidogruppe und bildet eine Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Wasser in Flavenol, $C_{16}H_{13}NO$, übergeht.

Dieser Körper zeigt sowohl schwach basische, als schwach saure Eigenschaften. Das Flavenol bildet farblose Blättchen, welche bei

128° schmelzen und theilweise unzersetzt sublimiren. Mit Säuren bildet es farblose Salze. Beim Erhitzen mit Zinkstaub geht es in Flavolin, $C_{16}H_{13}N$, über.

Glänzende, farblose Krystalle. Schmp. 65°. Bildet einsäurige Salze.

Das Verhalten des Flavolins bei der Oxydation zeigt, dass dasselbe der Chinolinreihe angehört. Es geht beim Oxydiren mit Permanganat zunächst in Lepidincarbonsäure

$$C_9H_4N \begin{cases} CH_3 \\ COOH, \end{cases}$$

bei weiterer Oxydation in Picolintricarbonsäure

$$C_5HN(COOH)_3 \text{ — } CH_3$$

und schliesslich in Pyridintetracarbonsäure $C_5NH(COOH)_4$ über. Diese Thatsachen lassen erkennen, dass das Flavolin ein Methylphenylchinolin

CH_3

— C_6H_5

N

ist. Das Flavenol müsste danach ein Hydroxyl- und das Flavanilin ein Amidoderivat dieses Körpers sein. Seine Constitution entspricht demnach der Formel:

CH_3

— $C_6H_4NH_2$

N

Interessant ist die von O. Fischer ausgeführte Condensation von gleichen Molekülen Ortho- und Paramidoacetophenon zu Flavanilin, welche durch folgendes Schema verständlich wird:

—NH_2 —CO | CH_3 + CH_3 | CO— NH_2 = N — $NH_2 + H_2O$ | CH_3

Vermuthlich findet bei der Behandlung des Acetanilids mit Chlorzink zunächst eine Umlagerung desselben in die isomeren Amidoacetophenone statt, welche alsdann die Flavanilincondensation eingehen.

Berberin

$C_{20}H_{17}NO_4$.

Das Berberin, ein in vielen Pflanzen vorkommendes Alkaloid, muss zu den Chinolinfarbstoffen gezählt werden, obwohl über seine Constitution bis jetzt wenig bekannt ist. Es ist so weit bekannt, sowohl der einzige in der Natur vorkommende Chinolinfarbstoff, als auch der einzige natürliche Farbstoff, welcher basische Eigenschaften besitzt, und sich nach Art der basischen Anilinfarbstoffe auf der Faser fixirt.

Das Berberin ist in sehr vielen Pflanzen aufgefunden worden. Besonders reichlich findet es sich in der Colombowurzel (von Cocculus palmatus (*19*) Dec.) sowie in der Berberitzenwurzel (von Berberis vulgaris (*20*) L.). Letzteres Vorkommen ist für die Färberei das einzig Wichtige.

Im reinen Zustande bildet es gelbe, in Alkohol sowie in Wasser schwerlösliche Nadeln, welche bei 100° Krystallwasser verlieren, bei 120° schmelzen. Es ist eine einsäurige Base und bildet mit Säuren krystallisirbare, in Wasser ziemlich lösliche Salze, von denen sich das Nitrat $C_{20}H_{17}NO_4HNO_3$ durch Krystallisationsfähigkeit und Schwerlöslichkeit in überschüssiger Salpetersäure auszeichnet. Ausserdem ist das Berberin fähig, sich mit Metalloxyden zu verbinden.

Durch Chlor wird das trockne Chlorhydrat roth gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali giebt es Chinolin und zwei Säuren, von denen die eine, $C_8H_8O_4$, der Protokatechusäure homolog zu sein scheint (*16*). Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Pyridintricarbonsäure (*17, 18*).

Durch Reduktionsmittel wird es in das farblose Hydroberberin $C_{20}H_{21}NO_4$ übergeführt (*16*).

Das Berberin findet in der Färberei in Form einer Abkochung der Berberitzenwurzel Verwendung. Es fixirt sich wie die künstlichen organischen Farbbasen im neutralen Bade direkt auf der Thierfaser sowie auf der mit Tannin gebeizten Baumwolle. Es scheint fast ausschliesslich zum Färben von Leder Verwendung zu finden.

Chrysaniline

$C_{19}H_{15}N_3$ u. $C_{20}H_{17}N_3$.

Die Chrysaniline entstehen in geringer Menge als Nebenprodukte bei der Fuchsindarstellung, sowohl bei Anwendung des Arsensäure-, als auch des Nitrobenzolverfahrens. Sie werden aus den ersten Fuchsinmutterlaugen durch partielle Fällung mit Soda abgeschieden, und schliesslich aus ziemlich concentrirter Salpetersäure krystallisirt. Dem von Hofmann untersuchten Chrysanilin kommt ohne Zweifel die Formel $C_{20}H_{17}N_3$ (*11*) zu. Die Untersuchungen von Fischer und Körner (*12*) machen es jedoch wahrscheinlich, dass im rohen Chrysanilin zwei homologe Basen, $C_{19}H_{15}N_3$ und $C_{20}H_{17}N_3$, vorhanden sind. Wenigstens lassen sich die Analysen von Hofmann mit der von den letztgenannten Chemikern aufgestellten Formel $C_{19}H_{15}N_3$ nicht mehr in Einklang bringen.

Das Chrysanilin, $C_{20}H_{17}N_3$ (*11*), bildet aus seinen Salzen, durch Alkali abgeschieden, ein hellgelbes, dem gefällten Bleichromat ähnliches Pulver. Es ist kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Die Lösung in letzteren Lösungsmitteln zeigt eine gelbgrüne Fluorescenz. Die Base lässt sich theilweise unzersetzt destilliren. Mit Säuren bildet das Chrysanilin zwei Reihen von Salzen, welchen sämmtlich eine gelbe bis gelbrothe Färbung zukommt. Mit Ausnahme des Pikrats und des Jodhydrats sind dieselben in Wasser ziemlich löslich, in einem Säureüberschuss jedoch schwer löslich. Die zweisäurigen Salze werden durch Wasser meist in die einsäurigen und in freie Säure zerlegt.

Nitrat, $C_{20}H_{17}N_3HNO_3$, orangegelbe Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich. Salpetersäure scheidet aus der Lösung das zweisäurige Nitrat:

$C_{20}H_{17}N_3(HNO_3)_2$, in orangegelben, sternförmig gruppirten Nadeln ab. Das Chrysanilin verträgt, ohne Veränderung zu erleiden, eine Behandlung mit ziemlich concentrirter Salpetersäure. Unreines Chrysanilin löst sich in concentrirter Salpetersäure, und bei längerem Stehen dieser Lösung scheidet sich daraus das Nitrat krystallinisch ab, ein Verhalten, auf welchem ein Reinigungsverfahren des Farbstoffes beruht.

$C_{20}H_{17}N_3HCl$ und $C_{20}H_{17}N_3(HCl)_2$ sind leichter löslich als die entsprechenden Nitrate.

Pikrat, $C_{20}H_{17}N_3 2C_6H_2(NO_2)HO + HO$, rothe, in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche Nadeln.

Trimethylchrysanilin, $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3$.

Dijodidhydrat, $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3(HJ)_2$. Durch fünfstündiges Erhitzen von Chrysanilin, Jodmethyl und Methylalkohol auf 100°. Orangerothe, in heissem Wasser lösliche Nadeln. Durch Versetzen der heissen Lösung mit Ammoniak scheidet sich das Monojodhydrat $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3HJ$ in gelben Nadeln aus. Silberoxyd setzt aus diesen Jodiden das Trimethylchrysanilin in Freiheit. Es bildet mit den meisten Säuren leicht lösliche Salze.

$C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3(HCl)_2PtCl_4$, gelbe, verfilzte Nadeln.

Bei analoger Behandlung mit Jodäthyl entstehen aus dem Chrysanilin den obigen Körpern entsprechende Aethylderivate.

Auch Amylderivate sind dargestellt worden (*11*).

Chrysanilin, $C_{19}H_{15}N_3$ (*12*). Wurde von Fischer und Körner aus dem Chrysanilin des Handels dargestellt.

Die Base krystallisirt aus Benzol in sternförmig gruppirten goldgelben Nadeln, welche 1 Mol. Krystallbenzol enthalten, und dieses beim Trocknen verlieren. Schmilzt über 200° und destillirt theilweise unzersetzt.

Chrysophenol, $C_{19}H_{13}N_2O$ (*12*). Entsteht, wenn obiges Chrysanilin mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 180° erhitzt wird.

Kleine gelbrothe Nadeln, bildet einerseits mit Säuren Salze, zeigt andererseits gegen Alkalien das Verhalten einer schwachen Säure. Es löst sich in Natronlauge zu einer hellgelben Flüssigkeit und wird daraus durch Neutralisation mit Säuren als rothgelber Niederschlag abgeschieden.

Beim Erhitzen des Chrysanilins mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Diacetylderivat (*13*), $C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2$, welches noch basische Eigenschaften besitzt und mit Säuren einsäurige Salze bildet.

$C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2HCl$, lange gelbe Nadeln, in Wasser leicht löslich (*13*).

Das entsprechende Nitrat ist schwer löslich.

Behandelt man das Chrysanilin $C_{19}H_{15}H_3$ mit salpetriger Säure, so werden zwei Stickstoffatome in Diazogruppen übergeführt. Kocht man die so erhaltene Diazoverbindung mit Alkohol, so entsteht Phenylacridin:

$$C_6H_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N \diagdown}{\diagdown C \diagup} C_6H_4$$
$$\quad | $$
$$C_6H_5$$

Es geht daraus hervor, dass das Chrysanilin ein Diamidophenylacridin ist (*12*).

Eine interessante Synthese des Chrysanilins führten Fischer und Körner (*12*) aus.

Orthonitrobenzaldehyd condensirt sich mit Anilin zu o Nitro-p Diamidotriphenylmethan, welches durch Reduktion in Orthodiparaamidotriphenylmethan:

$-NH_2$ $-NH_2$
C—H
NH_2

übergeführt wird.

Dieser Körper geht bei der Oxydation in Chrysanilin über.

Da bei der Bildung des Acridins Stickstoff und Kohlenstoff in beiden Benzolkernen die Orthostellung einnehmen, so kann dem Chrysanilin nur die nachstehende Constitutionsformel zukommen:

N
$-NH_2$
C
NH_2

Das Chrysanilin war lange Zeit hindurch der einzige basische gelbe Farbstoff und aus diesem Grunde in der Baumwollfärberei sehr geschätzt. Es fixirt sich auf Wolle und Seide direkt, Baumwolle bedarf der Tanninbeize. Die Nüance ist ein orangestichiges Gelb welches sich durch grosse Lichtbeständigkeit auszeichnet.

Gegenwärtig findet das Chrysanilin, welches in Form seines

Nitrats oder Chlorhydrats unter dem Namen „Phosphin" in den Handel kommt, nur eine beschränkte Verwendung, namentlich in der Seidenfärberei. Der Grund dafür liegt wohl in dem Umstand, dass eine glatte Darstellungsmethode für den Körper fehlt, seine Gewinnung aus den Fuchsinmutterlaugen ziemlich umständlich, und sein Preis daher ein relativ hoher ist.

Benzoflavin.

Ein dem Chrysanilin isomeres Diamidophenylacridin kommt neuerdings unter obigem Namen zur technischen Verwendung.

Nach einer Patentanmeldung der Firma Oehler wird dasselbe in folgender Weise dargestellt *(21)*:

Metaphenylendiamin oder Toluylendiamin vereinigt sich mit Benzaldehyd zu Tetramidotriphenylmethan oder dessen Homologem.

Letztere Base geht durch Behandlung mit Säuren unter Abspaltung von einem Ammoniakmolekül sehr leicht in Diamidohydrophenylacridin, die Leukobase des Benzoflavins, über, aus welchem letzteres durch Oxydation dargestellt wird.

H_2N NH_2 H_2N NH_2 — CH — C_6H_5

Tetramidotriphenylmethan

H_2N NH NH_2 — CH — C_6H_5

Diamidohydrophenylacridin

H_2N N NH_2 — C — C_6H_4

Benzoflavin

Das Benzoflavin kommt in Form eines gelben, in heissem Wasser leicht löslichen Pulvers in den Handel, dessen Lösung beim Erkalten gallertartig erstarrt. Concentrirte Salzsäure fällt daraus ein schwerlösliches orangefarbenes Chlorhydrat, Alkalien die hellgelbe Base, welche sich mit schön grüner Fluorescenz (ähnlich dem Chrysanilin) in Aether löst.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit hellgelber Farbe, welche durch Verdünnen in Orange übergeht.

Der Körper färbt Wolle, Seide und tannirte Baumwolle in einer dem Auramin ähnlichen Nüance. Auf der Faser wird es durch concentrirte Salzsäure orangeroth gefärbt. (Unterschied von Auramin, welches durch Salzsäure zerstört wird.)

Die Beständigkeit gegen Säuren ist ein entschiedener Vorzug, welchen der Farbstoff vor dem Auramin besitzt, doch scheint der Körper noch weniger lichtecht zu sein als dieses.

XI. Indigofarbstoffe.

Die Farbstoffe der Indigogruppe, deren wichtigster das Indigblau ist, leiten sich sämmtlich von dem Indol $C_8 H_7 N$ ab, einem Körper, der sowohl in Bezug auf seine Constitution, als auf sein Verhalten, dem Pyrrol am nächsten verwandt ist. Wie die nachstehenden Formeln zeigen, finden sich zwischen Pyrrol und Indol ähnliche Beziehungen wie zwischen Benzol und Naphtalin oder Pyridin und Chinolin:

```
CH—CH
||      >CH          C6H4<CH>CH
CH—NH                    NH
  Pyrrol                  Indol.
```

Auch hier greifen Stickstoff und Kohlenstoff in zwei Orthostellen des Benzols ein und bilden mit dem dritten Kohlenstoffatom einen fünfgliedrigen geschlossenen Ring (*1, 2*).

Das Indol besitzt wie das Pyrrol einen schwach basischen Charakter und färbt wie dieses einen mit Säure befeuchteten Fichtenspahn roth. Es bildet farblose, bei 52° schmelzende Blättchen von eigenthümlich unangenehmem Geruch und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 245°. Mit salpetriger Säure bildet es ein Nitrosoderivat. Von den Salzen ist nur das Pikrat beständig. Mit Essigsäureanhydrid bildet es Acetylindol.

Das Indol wurde zuerst durch Reduktion des Indigblaus dargestellt. Es bildet sich ferner bei der Pankreasfäulniss (*2*) der Eiweissstoffe, sowie beim Schmelzen der letzteren mit Kali (*3, 4*).

Synthetisch wurde es dargestellt durch Erhitzen von o Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeile, sowie durch Durchleiten von Diäthyl-Orthotoluidin durch glühende Röhren (*6*).

Es bildet sich ferner durch Schmelzen von Carbostyril (*7*) mit Kali, sowie bei der Destillation von Nitropropenylbenzoësäure mit Kalk (*8*), durch Erhitzen von o Amidostyrol mit Natriumalkoholat (*9*),

beim Leiten von Tetrahydrochinolin durch glühende Röhren (*10*), sowie bei der Behandlung von o Nitrophenylacetaldehyd mit Zinkstaub und Ammoniak (*11*).

Alkylirte Indole stellte E. Fischer nach einer ganz allgemeinen Reaktion dar.

Ketone reagiren auf Phenylhydrazin zunächst unter Bildung von Hydraziden:

$$C_6H_5.NH.NH_2 + CO{<}^{CH_3}_{CH_3} = C_6H_5NHN{=}C{<}^{CH_3}_{CH_3}.$$

Die Hydrazide werden durch Erhitzen mit Chlorzink unter Ammoniakabspaltung in substituirte Indole übergeführt:

$$C_6H_5-NH-NC{<}^{CH_3}_{CH_3} = C_6H_4{<}^{CH}_{NH}{>}CCH_3 + NH_3.$$

Substituirte Hydrazine liefern entsprechend substituirte Indole, so erhält man z. B. aus Diphenylhydrazin

$$\begin{matrix}C_6H_{15}\\C_6H_{15}\end{matrix}{>}N-NH_2$$

Phenylindol:

$$C_6H_4{<}^{CH}_{N}{>}CH. \quad (N-C_6H_5)$$

Von den ausserordentlich zahlreichen Derivaten des Indols konnten, mit Rücksicht auf die angestrebte Kürze, nur diejenigen berücksichtigt werden, welche für die Theorie der Indigofarbstoffe von Interesse sind. Im Uebrigen muss auf die Originalliteratur verwiesen werden.

Derivate des Indols.

Indoxyl

$$C_6H_4{<}^{C(OH)}_{NH}{>}CH.$$

Das hydroxylirte Indol kommt in Form von Indoxylschwefelsäure im Harn der Pflanzenfresser vor. Indol geht im thierischen Organismus in Indoxylschwefelsäure über (*12*). Das Indoxyl entsteht durch Erwärmen der letzteren mit concentrirter Salzsäure. Es kann ferner durch Erhitzen der Indoxylsäure dargestellt werden, welche sich nach dem Schema (*13*):

$$C_9H_7NO_3 = C_8H_7NO + CO_2$$

spaltet.

Das Indoxyl bildet ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oel. Durch Oxydationsmittel wird es in Indigblau übergeführt.

Die Indoxylschwefelsäure $C_8H_6NOSO_3H$ entsteht, ausser im Thierkörper, durch Erhitzen des Indoxyls mit Kaliumpyrosulfat (*12*). Sie ist nur in Form ihrer Salze bekannt. Dieselben sind farblos und liefern sowohl beim trockenen Erhitzen, als bei der Oxydation, Indigblau.

Indoxylsäure.

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(OH) \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix} C-COOH.$$

Die Carbonsäure des Indoxyls entsteht in Gestalt ihres Aethyläthers durch Reduktion des o Nitrophenylpropiolsäureesters mit Schwefelammonium (*13*). Durch Verseifen mit Alkali erhält man daraus die Säure. In Wasser schwer löslicher krystallinischer Niederschlag, zerfällt beim Erhitzen in Indoxyl und Kohlensäure. Durch Oxydationsmittel geht sie in Indigblau, durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Indigblausulfosäure über.

Oxindol (*14*, *24*).

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix} CO.$$

Inneres Anhydrid der o Amidophenylessigsäure, ist mit Indoxyl isomer. Entsteht durch Reduktion des Isatins mit Natriumamalgam (*14*), sowie der Acetyl-o Amidomandelsäure mit Jodwasserstoffsäure (*15*). Farblose, bei 120° schmelzende Nadeln. Besitzt sowohl basische als saure Eigenschaften. Bei Einwirkung von salpetriger Säure geht es in Isatoxim (*24*) über.

Dioxindol

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH(OH) \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix} CO$$

Inneres Anhydrid der o Amidomandelsäure. Entsteht als erstes Produkt durch Reduktion des Isatins mit Zinkstaub (*14*). Farblose, bei 180° schmelzende Prismen. Bei stärkerem Erhitzen giebt es Anilin. Oxydirt sich in wässeriger Lösung zu Isatyd und schliesslich zu Isatin. Reduktionsmittel führen es in Oxindol über. Zweibasische Säure mit gleichzeitig schwach basischem Charakter. Das Acetylderivat geht bei der Einwirkung von Barytwasser in Acetylamidomandelsäure über. Bildet mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung.

Isatin.

$$C_6H_4 \begin{cases} CO \\ N \end{cases} \!\!\!\!= COH$$

Inneres Anhydrid der o Amidophenylglyoxylsäure:

$$C_6H_4 \begin{cases} CO - COOH \\ NH_2 \end{cases}$$

Das Isatin entsteht durch Oxydation von Indigblau mit Salpetersäure oder Chromsäure (*16*). Ferner durch Oxydation des Amidooxindols (*17*) und des Carbostyryls (*18*), sowie durch Kochen der o Nitrophenylpropiolsäure (*19*) mit Kalilauge. Weitere Bildungen siehe unten bei: Synthesen des Indigblaus.

Das Isatin bildet gelbrothe, bei 200° schmelzende Prismen, löst sich wenig in Wasser, reichlich in Alkohol und Aether. Es besitzt die Eigenschaften einer schwachen einbasischen Säure. Andererseits verbindet es sich analog den Ketonen und Aldehyden mit Alkalibisulfiten.

Durch verdünnte Salpetersäure wird es in Nitrosalicylsäure übergeführt. Beim Schmelzen mit Kali liefert es Anilin. Durch Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung wird es in Anthranilcarbonsäure (*20*):

$$C_6H_4 \begin{cases} CO \\ | \\ N - COOH \end{cases}$$

(Kolbe's Isatosäure) (*21*) übergeführt. Phosphorpentachlorid verwandelt es in Isatinchlorid:

$$C_6H_4 \begin{cases} CO - CCl \\ N \end{cases} \!\!\!\!=$$

Das Isatin condensirt sich mit Thiophen zu einem blauen Farbstoff (Indophenin). Durch Reduktion mit Schwefelammonium geht das Isatin in Isatid $C_{16}H_{12}N_2O_4$ (*16*) über. Zinkstaub in essigsaurer Lösung bildet Hydroisatin. Durch energischere Reduktionsmittel entsteht Dioxy- und Oxyindol. Durch Chlor und Brom wird es in die entsprechenden Chlor- und Bromderivate umgewandelt. Essigsäureanhydrid bildet Acetylisatin (*15*) (vermuthlich das Acetylderivat des Pseudoisatins). Isatinchlorid wird durch Reduktion in Indigblau verwandelt. Daneben entsteht zuweilen Indigpurpurin (*22*).

Mit Alkoholradikalen bildet es Ester. Der Methyläther des Isatins verwandelt sich leicht in ein Condensationsprodukt, das Methylisatid: $C_{17}H_{12}N_2O_4$. Mit Hydroxylamin vereinigt sich das Isatin

zu einem Oxim (*25*) $C_8H_6N_2O_2$, welches sich als identisch mit dem Nitrosooxindol von Baeyer und Knop (*14*) erwiesen hat (*24*).

Pseudoisatin: siehe Constitution der Indigogruppe.

Mit Kohlenwasserstoffen (*58*) vermag das Isatin Condensationsprodukte zu bilden. Dieselben entstehen, indem ein Sauerstoff des Isatins durch zwei einwerthige Kohlenwasserstoffreste ersetzt wird. Ihrem Verhalten nach scheinen sie Derivate des Pseudoisatins zu sein, so dass dem Toluolderivat die Formel:

$$\begin{array}{c} (C_7H_7)_2 \\ \| \\ C_6H_4 - C - CO \\ \diagdown NH \diagup \end{array}$$

zukommen dürfte. Mit Phenolen und tertiären Basen entstehen ebenfalls Condensationsprodukte. Diese liefern bei der Oxydation Farbstoffe, welche vermuthlich den Triphenylmethanfarbstoffen zuzuzählen sind (*58*).

Dem durch Condensation des Isatins mit Thiophen entstehenden Indophenin kommt die Formel $C_{12}H_7NOS$ zu (*58*).

Indolin siehe: (*62*) (*63*).

Isatinsäure

$$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO\,COOH \\ \diagdown NH_2 \end{array}.$$

(o Amidophenylglyoxylsäure, o Amidobenzoylameisensäure.)

Beim Erwärmen des Isatins mit starker Alkalilauge entstehen die Salze der Isatinsäure.

Letztere kann durch Zerlegen des isatinsauren Bleis mit Schwefelwasserstoff dargestellt werden (*26*). Synthetisch erhält man sie durch Reduktion der o Nitrophenylglyoxylsäure mit Natronlauge und Eisenvitriol. Die Säure ist nur in Form ihrer Salze beständig, und zerfällt schon beim Kochen ihrer Lösung in Isatin und Wasser.

Acetylisatinsäure erhält man durch Behandeln von Acetylisatin mit kalter Alkalilauge (*15*).

Isatogensäureester (*13, 27*)

$$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO - C.COO.C_2H_5 \\ \qquad\quad \diagup \quad | \\ \diagdown N \;-\; O. \end{array}$$

Mit dem o Nitrophenylpropiolsäureester isomer, entsteht aus diesem durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure. Gelbe bei 115° schmelzende Nadeln.

Diisatogen (27)

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO - C - C - CO \\ N - O \quad O - N \end{matrix} C_6H_4.$$

Entsteht durch Behandeln von Dinitrodiphenyldiacetylen mit concentrirter Schwefelsäure.

Rothe, nur in Chloroform, Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure lösliche Nadeln. Geht durch Reduktionsmittel leicht in Indigblau über.

Indoxanthinsäureäther (28)

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO\ C\,(OH)\ C\ O_2\ C_2H_5 \\ NH. \end{matrix}$$

Entsteht durch Oxydation des Indoxylsäureäthers mit Eisenchlorid. Strohgelbe, bei 107° schmelzende Nadeln, wird durch Alkalien in Anthranilsäure übergeführt. Bildet mit salpetriger Säure ein Nitrosamin. Durch Reduktion wird er in Indoxylsäureäther zurückverwandelt.

Indigblau

$$C_6H_4 - CO - C = C - CO - C_6H_4$$
$$NH \qquad\qquad NH$$

Von allen sich vom Indol ableitenden Körpern ist das Indigblau für die Farbstoffindustrie nicht nur der wichtigste, sondern sogar der einzig wichtige.

Das Indigblau kommt in Form eines eigenthümlichen Glucosids, des Indicans, in verschiedenen Pflanzen vor. (Indigofera tinctoria, I. Anil, Polygonum tinctorium, Isatis tinctoria.) Nach Schunk (*29*) besitzt das in Isatis tinctoria enthaltene Indican die Zusammensetzung $C_{26}H_{31}NO_{17}$ und spaltet sich nach dem Schema:

$$2\,C_{26}H_{31}NO_{17} + 4\,H_2O = \underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + \underset{\text{Indiglucin.}}{6\,C_6H_{10}O_6}$$

Ob das Indican aller erwähnten Pflanzen identisch ist, muss vorläufig unentschieden bleiben. Man gewinnt namentlich aus den Indigoferaarten den rohen Indigo, indem man den wässrigen Auszug des Krautes einer Gährung unterwirft. Das Indigblau wird dabei, vermuthlich durch den gleichzeitig gebildeten Zucker in sein lösliches Reduktionsprodukt, das Indigweiss, übergeführt, und scheidet sich durch spätere Oxydation an der Luft, gemengt mit verschiedenen

Verunreinigungen aus. Das so erhaltene Rohprodukt ist das unter dem Namen Indigo bekannte und geschätzte Farbmaterial.

Der Gehalt des Indigo an Indigblau ist sehr verschieden und schwankt zwischen 20 und 90 Procent. Ausser diesem enthält er einige meist noch wenig untersuchte Substanzen: Indigroth, Indigbraun, Indiggelb und Indigleim.

Das Indigblau kommt ferner zuweilen im Harn vor. (Die synthetische Darstellung siehe weiter unten.)

Aus dem Indigo erhält man das Indigblau am leichtesten durch Ueberführung in das lösliche Reduktionsprodukt, und Oxydation der Lösung des letzteren an der Luft (*30*) (Indigküpe). Es lässt sich daraus ferner durch Ausziehen mit Anilin oder Chloroform und Krystallisation aus diesen Lösungsmitteln im reinen Zustande gewinnen. Das Indigblau bildet je nach der Darstellung kupferschimmernde Krystalle oder ein dunkelblaues Pulver. Es ist nicht schmelzbar und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, unter theilweiser Zersetzung, in Form von kupferglänzenden Nadeln. Der dabei entstehende Dampf besitzt eine purpurrothe Farbe.

Das Indigblau ist in den meisten indifferenten Lösungsmitteln unlöslich. Es löst sich in Anilin, Chloroform, Nitrobenzol, Phenol, sowie in Paraffin, Petroleum und einigen fetten Oelen. Nicht alle diese Lösungen zeigen dieselbe Färbung. Während z. B. Chloroform- und Anilinlösung indigblau gefärbt sind, besitzt die Paraffinlösung die purpurrothe Farbe des Indigdampfes, ein Verhalten, welches gewissermassen an dasjenige des Jods erinnert.

Die Zusammensetzung des Indigblaus entspricht der einfachsten Formel $C_8 H_5 NO$. Die Dampfdichtebestimmung hat jedoch gelehrt, dass ihm das doppelte Molekül, $C_{16} H_{10} N_2 O_2$ (*31*), zukommt.

Das Indigblau wird von concentrirter Schwefelsäure zunächst unverändert mit grüner Farbe gelöst. Beim Erhitzen färbt sich die Lösung unter Bildung von Sulfosäuren blau (siehe unten).

Bei trockner Destillation liefert es Anilin, beim Schmelzen mit Kali neben diesem Anthranilsäure und Salicylsäure (*16*).

Oxydationsmittel führen es in Isatin über (*16*). Durch Einwirkung von Chlor entstehen zunächst Chlorderivate des Isatins, schliesslich gechlorte Phenole und Chloranil (*16*). Brom wirkt in ähnlicher Weise.

In heisser concentrirter Kalilauge löst sich das Indigblau mit orangegelber Farbe. Vermuthlich wird dabei Indigweiss und Isatinsäure gebildet.

Durch alkalische Reduktionsmittel geht das Indigblau in das um zwei Wasserstoffatome reichere Indigweiss über, welches phenolartige Eigenschaften besitzt und in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt.

An der Luft oxydirt sich die Indigweisslösung fast augenblicklich unter Abscheidung von unlöslichem Indigblau.

Dieses Verhalten findet einerseits in der Färberei (siehe unten) eine wichtige Verwendung, andrerseits dient es, wie oben erwähnt, dazu, den Farbstoff aus dem Rohmaterial zu isoliren.

Als Reduktionsmittel werden Eisenoxydul, arsenige Säure, Zinnoxydul, hydroschweflige Säure, Zinkstaub und Traubenzucker in Anwendung gebracht.

Dibenzoylindigo (*32*) $C_{16}H_8N_2O_2(C_7H_5O)_2$. Entsteht durch Erhitzen von Indigblau mit Benzoylchlorid.

Chlor- und Bromderivate (*33*) des Indigblaus sind aus den entsprechenden Derivaten des Isatins, sowie des o Nitrobenzaldehyds dargestellt worden (*37*).

Ebenso lässt sich aus Dinitroisatin (*33*) Dinitro- und Diamidoindigo gewinnen. (Vergl. Synthesen des Indigblaus w. u.)

Indigweiss $C_{16}H_{12}N_2O_2$.

Das durch Reduktion aus dem Indigblau (s. oben) entstehende Indigweiss ist um zwei Wasserstoffatome reicher als dieses. Während das Indigblau weder sauer noch basisch ist, besitzt das Indigweiss, den Phenolen analog, einen schwachen Säurecharakter. Es ist löslich in Alkalien und wird daraus durch Säuren abgeschieden. Indigblau geht deshalb bei der Behandlung mit alkalischen Reduktionsmitteln in Lösung. Aus dieser kann durch Kohlensäure das Indigweiss in Form eines seideglänzenden grauweissen Niederschlags gefällt werden (*35*). Es lässt sich nur in einer Kohlensäure- oder Wasserstoffatmosphäre trocknen und aufbewahren. An der Luft oxydirt es sich schnell zu Indigblau. Das Verhalten des Indigweiss lässt darauf schliessen, dass hier die Carbonylsauerstoffe in Hydroxyl verwandelt sind. Aus den Derivaten des Indigblaus (Sulfosäuren etc.) erhält man substituirtes Indigweiss.

Indigblausulfosäuren: Monosulfosäure (34) $C_{16}H_9N_2O_2SO_3H$.

(Phoenicinschwefelsäure, Purpurschwefelsäure.) Entsteht durch Erhitzen des Indigo mit Schwefelsäurehydrat. Purpurrothe Flocken.

In reinem Wasser mit blauer Farbe löslich. Unlöslich in verdünnter Schwefelsäure. Die Salze sind wenig löslich in Wasser, unlöslich in Salzlösungen.

Disulfosäure (34) $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$.

Entsteht bei der Behandlung von Indigo mit rauchender Schwefelsäure. Amorphe, in Wasser lösliche blaue Masse. Die Salze sind in Wasser leicht mit blauer Farbe löslich, werden aus der Lösung jedoch durch Salze vollständig gefällt. Das Natronsalz findet unter dem Namen „Indigocarmin" bedeutende technische Verwendung und kommt in Teigform in den Handel. Die Indigblaudisulfosäure fixirt sich nach Art der Säurefarbstoffe auf der thierischen Faser, und der Indigcarmin findet namentlich in der Wollfärberei eine ausgedehnte Verwendung.

Verwendung des Indigos in der Färberei.

Das Indigblau verdankt seine Farbeigenschaften jedenfalls dem Chromphor:

$$\begin{matrix} —COC \\ \diagup \\ —NH \end{matrix}$$

welches mit dem Benzolrest einen geschlossenen Ring bildet. Da es jedoch keine salzbildende Gruppe enthält, ist es kein eigentlicher Farbstoff, und besitzt schon wegen seiner Unlöslichkeit keine Verwandtschaft zur Faser. Diese wird durch eingeführte Sulfogruppen vermittelt, und der Indigo erhält dadurch den Charakter eines Säurefarbstoffes. Die Hauptanwendung des Indigos basirt jedoch auf seiner Ueberführbarkeit in das alkalilösliche Indigweiss. Die Küpenfärberei, wie man das auf diesem Process beruhende Färbeverfahren nennt, ist schon seit ältesten Zeiten bekannt, und es sind wohl schon die meisten in alkalischer Lösung wirksamen Reduktionsmittel zur Darstellung der Indigküpe angewandt worden. Man benutzt in der Technik: Ferrosulfat, Zinnchlorür, Traubenzucker, arsenige Säure, Zinkstaub und Natriumhydrosulfit.

Diese Ingredienzien werden unter Zusatz von Kalk- oder Sodalösung mit dem möglichst fein zertheilten Indigo in Wasser suspendirt, wobei natürlich Eisenvitriol und Zinnchlorür in die entsprechenden Metallhydroxyde umgewandelt werden. Das Indigblau verwandelt sich nach einiger Zeit in Indigweiss, welches in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt. Die Indigküpe wird sowohl zum Färben der Baumwolle als auch der Wolle benutzt.

Die Wolle scheint eine gewisse Verwandtschaft zum Indigweiss zu besitzen und dieses aus der Lösung anzuziehen. Baumwolle wird nur von der Küpe durchfeuchtet. In allen Fällen wird durch Oxydation an der Luft das Indigweiss in Indigblau übergeführt. Für den Kattundruck ist der Indigo im Allgemeinen weniger verwendbar. Bis vor Kurzem hat man Kattune stets mit Indigküpe gefärbt und den Farbstoff durch Bedrucken mit Aetzmitteln (Enlevage) von denjenigen Stellen entfernt, welche weiss bleiben sollten. Erst vor wenigen Jahren hat sich ein wirkliches Druckverfahren für Indigblau Eingang verschafft:

Man druckt auf die mit einer Traubenzuckerlösung getränkten Kattune Indigo auf, welcher vorher mit concentrirter Natronlauge angeschlemmt wurde. Bei dem darauf folgenden Dämpfen wird Indigweiss gebildet, welches in die Faser eindringt und durch Oxydation an der Luft schliesslich in festhaftendes Indigblau übergeht.

Auf die Schwierigkeiten, welche der Verwendung des Indigblaus beim Kattundruck entgegenstanden, hatte die künstliche Darstellung desselben hauptsächlich ihre Hoffnung gesetzt. Wird o Nitrophenylpropiolsäure mit Traubenzucker, oder besser mit xanthogensauren Salzen und Alkali gemischt, aufgedruckt und so entwickelt sich beim Trocknen und nachherigen Dämpfen Indigblau auf der Faser.

Die Orthonitrophenylpropiolsäure scheint aber auch in dieser Richtung dem natürlichen Indigo keine bedeutende Concurrenz zu machen, und so interessant die Synthese des Indigos vom wissenschaftlichen Standpunkt ist, so wenig hat sie sich bisher in der Praxis als folgenreich erwiesen.

Indigocarmin wird fast ausschliesslich in der Wollenfärberei angewandt. Die Wolle wird meist mit Alaun angebeizt und im schwefelsauren Bade ausgefärbt.

Die erhaltene Färbung ist schöner aber weniger echt als die in der Küpe erhaltene, und wird hauptsächlich als Grund für Mischfarben benutzt.

Indigodicarbonsäure (36) $C_{16}H_8N_2O_2(COOH)_2$.

Dieselbe entsteht durch Behandlung von Nitroterephtalaldehydsäure:

$$C_6H_4 \begin{cases} COH & 1 \\ COOH & 4 \\ NO_2 & 2 \end{cases}$$

mit Aceton und Natronlauge, sowie durch Einwirkung von Alkali und Traubenzucker auf o Nitrophenylpropiolcarbonsäure. Blauer, in

Chloroform unlöslicher Niederschlag. Löst sich in Alkalien mit grüner Farbe und wird daraus durch Säuren gefällt.

Indoin (*13*) $C_{20}H_{20}N_4O_5$.

Entsteht durch Reduktion von o Nitrophenylpropiolsäure in schwefelsaurer Lösung mit Eisenvitriol. Das Indoin ist dem Indigblau sehr ähnlich und unterscheidet sich von diesem durch folgende Reaktionen: Es löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe (Indigo mit grüner!) und lässt sich schwierig in eine Sulfosäure überführen. Es löst sich ferner leicht in kaltem Anilin und in wässriger Schwefligsäure mit blauer Farbe.

Indigpurpurin $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

Dem Indigblau isomer, bildet sich als Nebenprodukt bei der Darstellung des Indigblaus aus Isatinchlorid (*22*, *38*).

Es ist dem Indigblau ähnlich, sublimirt leichter als dieses in feinen röthlichen Nadeln, ist jedoch mit rother Farbe in Alkohol löslich. In Schwefelsäure gelöst und mit Wasser verdünnt, giebt es eine rothe Flüssigkeit.

Indirubin (*13*, *60*).

$$C_6H_4 - CO - C = C - C(OH) = N$$
$$\quad \backslash\!\!-NH-\!\!/ \qquad \backslash\!\!-C_6H_4-\!\!/$$

Indogenid des Isatins, ist ebenfalls dem Indigblau isomer. Man erhält es durch Vermischen wässeriger Lösungen von Indoxyl und Isatin unter Zusatz von etwas Sodalösung. Das Indirubin bildet ein braunrothes Pulver. In Alkohol löst es sich mit violetter, in concentrirter Schwefelsäure mit grauschwarzer Farbe. Letztere Lösung wird beim Erhitzen unter Bildung einer Sulfosäure violett. Durch Reduktionsmittel geht es zunächst in eine Küpe über, schliesslich wird es in Indileucin $C_{16}H_{12}N_2O$ übergeführt.

Ob Indigpurpurin und Indirubin identisch oder von einander verschieden sind, ist aus den vorliegenden Angaben nicht recht ersichtlich.

Indigroth.

Dieser im rohen Indigo enthaltene Körper ist ebenfalls dem Indigblau isomer. In welchen Beziehungen er zu den beiden zuletzt beschriebenen Körpern steht, ist ungewiss. Nach Baeyer ist er nicht identisch mit Indigpurpurin. Schunk beschreibt unter dem Namen Indirubin einen von ihm aus Indican dargestellten Körper und betrachtet denselben als identisch mit Indigpurpurin (*61*).

Synthesen des Indigblaus.

Nachdem Baeyer und Knop (*14*) 1865—1866 das Indigblau successive in Dioxyindol, Oxyindol und Indol übergeführt hatten, gelang es Baeyer und Emmerling (*5*) 1869, das Indol synthetisch durch Schmelzen der Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeile darzustellen. Sie wandten damals ein Gemenge von Ortho- und Paranitrozimmtsäure an, ohne zu wissen, dass es nur die Orthosäure ist, welche Indol liefert (*38*). 1870 beobachteten dieselben Chemiker die Rückbildung von Indigblau bei der Behandlung von Isatin mit einem Gemisch von Phosphortrichlorid und Acetylchlorid.

In demselben Jahre erhielten Engler (*39*) und Emmerling durch Erhitzen von nitrirtem Acetophenon mit Natronkalk und Zinkstaub kleine Mengen von Indigblau, konnten jedoch später die Bedingungen, unter denen sie den Farbstoff erhalten hatten, nicht wiederfinden.

Die erste sichere künstliche Darstellung des Indigblaus rührt von Nencki her. Derselbe erhielt es durch Oxydation von Indol mit Ozon (*40*). Indol hatte er schon früher aus Eiweisskörpern mit Hilfe des Pankreasferments dargestellt (*2*, *40*).

1877 erhielten Baeyer und Caro (*6*) das Indol beim Durchleiten verschiedener aromatischer Amine, namentlich von Diäthylorthotoluidin, durch glühende Röhren.

1878 wurde durch die Arbeiten von Baeyer (*17*) und Suida (*15*) das Oxindol als inneres Anhydrid der o Amidophenylessigsäure erkannt und aus letzterer synthetisch dargestellt.

Noch in demselben Jahre erhielt Baeyer (*17*) aus dem Oxindol das Isatin. Aus der Nitrosoverbindung des Oxindols lässt sich durch Reduktion die Amidoverbindung darstellen, welche durch Oxydationsmittel oder durch salpetrige Säure in Isatin übergeführt wird.

Da das Isatin schon früher in Indigblau übergeführt worden war, ist mit der Bildung des ersteren aus o Amidophenylessigsäure eine neue Indigosynthese vervollständigt. Gleichzeitig verbesserte Baeyer (*17*) das Umwandlungsverfahren des Isatins in Indigblau dadurch, dass er das erstere zunächst durch Phosphorchlorid in Isatinchlorid überführte, welch letzteres bei der Reduktion Indigblau giebt. Daneben entsteht gleichzeitig Indigpurpurin.

1879 stellten Claisen (*26*) und Shadwell das Isatin künstlich dar. Aus Orthonitrobenzoylchlorid und Cyansilber erhielten sie o Nitrobenzoylcyanid, welches beim Verseifen mit Salzsäure und

nachfolgender Behandlung mit Alkali in o Nitrophenylglyoxylsäure übergeführt wird.

Reducirt man letztere in alkalischer Lösung, so wird ein Salz der Isatinsäure (o Amidophenylglyoxylsäure) gebildet, aus welchem durch Säuren das Isatin abgeschieden werden kann. Diese Thatsache repräsentirt eine weitere Synthese des Indigos.

1880 gelang es Baeyer (*19*, *41*) das Indigblau auf verschiedenen Wegen aus der Zimmtsäure zu erhalten.

I. o Nitrozimmtsäure

$$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup \overset{1}{C}H = CH - COOH, \\ \diagdown \overset{2}{N}O_2 \end{array}$$

vereinigt sich mit Brom zu o Nitrodibromhydrozimmtsäure:

$$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CH\,Br - CH\,Br\,COOH \\ \diagdown NO_2. \end{array}$$

Durch vorsichtige Behandlung mit Alkalien geht letztere unter Abspaltung von 2 Mol. HBr in die ungesättigte o Nitrophenylpropiolsäure:

$$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup C \equiv C - COOH \\ \diagdown NO_2 \end{array}$$

über. (Vergl. (*42*).)

o Nitrophenylpropiolsäure geht beim Kochen mit Alkalilauge unter Abspaltung von CO_2 in Isatin, durch alkalische Reduktionsmittel (wie alkalische Traubenzuckerlösung, xanthogensaure Salze) in Indigblau über.

II. Behandelt (*41*) man o Nitrozimmtsäure in alkalischer Lösung mit Chlor, so entsteht o Nitrophenylchlormilchsäure:

$$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CH = CH\,COOH \\ \diagdown NO_2 \end{array} + HClO = C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CH.OH - CHClCOOH. \\ \diagdown NO_2 \end{array}$$

Letztere geht durch Behandlung mit Alkalien in o Nitrophenyloxyacrylsäure:

$$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup \overbrace{CH - CHCOOH}^{O} \\ \diagdown NO_2 \end{array}$$

über.

Diese Säure zersetzt sich beim Erhitzen, für sich oder in Phenol oder Eisessig gelöst, unter Bildung von Indigblau.

III. Die o Nitrophenylpropiolsäure (*42*) wird durch Kochen mit Wasser in o Nitrophenylacetylen:

$$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup C \equiv CH \\ \diagdown NO_2 \end{array}$$

übergeführt.

Die Kupferverbindung des letzteren lässt sich durch Oxydation mit Ferricyankalium in Dinitrodiphenyldiacetylen:

$$C_6H_4 <^{C \equiv C - C \equiv C}_{NO_2 \qquad\qquad NO_2} > C_6H_4$$

umwandeln.

Durch rauchende Schwefelsäure geht letzteres in das isomere Diisatogen über, welches bei der Reduktion Indigblau liefert (*42*).

IV. 1882 erfolgte die Darstellung des Indigblaus aus dem o Nitrobenzaldehyd (*2*).

Löst man o Nitrobenzaldehyd in viel Aceton und fügt überschüssige verdünnte Natronlauge hinzu, so scheidet sich nach einigem Stehen reichlich Indigblau ab. Das Aceton kann auch durch Acetaldehyd oder Brenztraubensäure ersetzt werden.

Baeyer (*44*) hat die hier stattfindenden Reaktionen näher studirt. Bei der Einwirkung von Aceton auf o Nitrobenzaldehyd entsteht zunächst ein Zwischenprodukt von der Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}NO_4$ (vermuthlich o Nitrophenylmilchsäuremethylketon). Dieser Körper wird bei der Einwirkung von Alkalien nach der Gleichung:

$$2 C_{10}H_{11}NO_4 + 2 H_2O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2 C_2H_4O_2 + 4 H_2O$$

in Indigblau und Essigsäure umgewandelt.

o Nitrobenzaldehyd (*45*) bildet mit Acetaldehyd zunächst den Aldehyd der o Nitrophenylmilchsäure:

$$C_6H_4 <^{CH(OH)CH_2COH,}_{NO_2}$$

welcher durch Behandlung mit Alkali in Indigblau und Ameisensäure übergeht.

Durch Brenztraubensäure (*44*) wird der o Nitrobenzaldehyd zunächst in o Nitrocinnamylameisensäure:

$$C_6H_4 <^{CH = CHCOCOOH}_{NO_2}$$

umgewandelt. Man erhält letztere am leichtesten durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch beider Componenten.

Unter dem Einfluss von Alkalien zerfällt die o Nitrocinnamylameisensäure in Indigblau und Oxalsäure. Auf einem ziemlich analogen Weg stellten Meister, Lucius und Brüning (*46*) Indigblau dar. Das von Claisen (*47*) durch Condensation von Benzaldehyd und Aceton erhaltene Benzylidenaceton (Cinnamylmethylketon), $C_6H_5CH = CH - COCH_3$, geht beim Nitriren in ein Para- und ein Ortho-Mononitroderivat über. Letzteres liefert bei der Behandlung mit Alkalien Indigblau.

Aus o Nitro-m Tolualdehyd (*48*) wurde ein homologes Indigblau erhalten, aus gechlorten o Nitroaldehyden entstehen Chlorderivate des letzteren (*37*).

Ein anderes Verfahren zur Darstellung des Indigblaus nimmt das o Amidoacetophenon zum Ausgangsmaterial. Letzteres wird in die Monacetylverbindung übergeführt. Dieser Körper fixirt schon in der Kälte Brom. Löst man das entstehende Bromderivat in concentrirter Schwefelsäure, so entsteht unter Bromwasserstoffentwicklung ein krystallinischer Körper, welcher durch Einwirkung von Alkalilauge und Luft in Indigblau übergeht.

Wie aus dem o Amidoacetophenon, kann auch aus dem o Amidophenylacetylen auf einem ganz analogen Wege Indigblau erhalten werden.

Gevekoht (*50*) erhielt Indigblau durch Einwirkung von Schwefelammonium auf in der Methylgruppe gebromtes o Nitroacetophenon.

Nach Untersuchungen von Baeyer (*51*) und Bloem tritt beim Bromiren des Acetyl-o Amidoacetophenons das Brom in die Methylgruppe. Gleichzeitig im Kern gebromte Derivate erzeugen bromirtes Indigblau. Körper, bei denen das Brom nur im Benzolkern steht, sind zur Indigobildung unfähig. Bei der Ueberführung in Indigblau scheint Indoxyl als Zwischenprodukt aufzutreten.

P. Meyer (*52*) stellte im Benzolkern substituirte Isatine und aus diesen nach bekannten Methoden substituirtes Indigblau dar.

Sein Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass Dichloressigsäure mit Monaminen mit besetzten Parastellen schliesslich substituirte Isatine bildet.

Auf p Toluidin reagirt Dichloressigsäure zunächst unter Bildung von p Methylisatin — p Toluylimid, $C_{16} H_{16} N_2 O$, welches sich durch Kochen mit Säuren in Paratoluidin und Methylisatin, $C_9 H_7 NO_2$, spaltet.

Constitution der Indiggruppe.

Für das Indol stellte Baeyer auf Grund seiner Synthese aus o Nitrozimmtsäure die Formel:

$$H_4 C_6 \begin{matrix} \diagup CH = CH \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix}$$

auf, welche auch heute noch die allgemein angenommene ist.

Bereits im Jahre 1869 (*53*) sprach Kekulé die Ansicht aus,

dass Isatin ein inneres Anhydrid der Orthoamidophenylglyoxylsäure sei, und ertheilte ihm die Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO - CO. \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix}$$

Die Auffassung der Isatinsäure als Orthoamidophenylglyoxylsäure, und des Isatins als sein inneres Anhydrid bestätigten Claisen und Shadwell (*26*) durch eine direkte Synthese desselben (s. oben). Gleichwohl deuten verschiedene von Baeyer beobachtete Thatsachen darauf hin, dass das Isatin ein Hydroxyl enthält und ihm die Constitution:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO - C\,OH \\ \diagdown N = \end{matrix}$$

zukommt.

Das Oxindol wurde durch Baeyer's Synthese als ein inneres Anhydrid der o Amidophenylessigsäure erkannt, und ihm darauf hin die Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 - CO \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix}$$

ertheilt.

Die Reduktion des Isatins zu Dioxindol und Oxindol lässt jedoch fast darauf schliessen, dass letzteren Körpern die nachstehenden Formeln zukommen:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH(OH)COH \\ \diagdown N = \end{matrix} \qquad C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 - C(OH) \\ \diagdown N = \end{matrix}$$

Dioxindol Oxindol.

Im Indoxyl kann auf Grund seiner Bildung aus der Indoxylsäure:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(OH) = C\,CO_2\,H \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix}$$

die Hydroxylgruppe nur an dem Kohlenstoff stehen, welcher direkt an Benzol gebunden ist. Seine Constitution entspricht der Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(OH)\,CH \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix}$$

Eine Reihe von Thatsachen macht es wahrscheinlich, dass Isatin, Indoxylsäure und Indoxyl in je zwei isomeren Modificationen vorkommen, von denen die eine nicht im freien Zustande, sondern nur in Form ihrer Substitutionsprodukte (z. B. Ester) existiren kann. Baeyer nennt diese Formen labile oder Pseudoformen. Er stellt für dieselben folgende Formeln auf:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO - COH \\ \diagdown N = \end{matrix} \qquad C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO - CO \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix}$$

Isatin Pseudoisatin

$$\underset{\text{Indoxyl}}{C_6H_4C(OH)=CH \atop \diagdown NH \diagup}$$

$$\underset{\text{Pseudoindoxyl}}{C_6H_4 - CO\,CH_2 \atop \diagdown NH \diagup}$$

$$\underset{\text{Indoxylsäure}}{C_6H_4 - C(OH) = C\,COOH \atop \diagdown NH \diagup}$$

$$\underset{\text{Pseudoindoxylsäure.}}{C_6H_4 - CO - CH\,COOH \atop \diagdown NH \diagup}$$

Diese Pseudoformen werden stabil, wenn Wasserstoff in ihnen durch gewisse Radikale ersetzt wird, und zwar genügen für das Pseudoisatin einwerthige Gruppen, während im Pseudoindoxyl eine zweiwerthige Gruppe die beiden an einem Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffatome vertreten muss. Man erhält auf diese Weise z. B.:

$$\underset{\text{Aethylpseudoisatin.}}{C_6H_4 - CO - CO \atop \diagdown NC_2H_5 \diagup}$$

$$\underset{\text{Benzylidenpseudoindoxyl.}}{C_6H_4 - CO - C = CHC_6H_5 \atop \diagdown NH \diagup}$$

Der im Pseudoindoxyl enthaltene zweiwerthige Rest

$$C_6H_4\,CO - C = \atop \diagdown NH \diagup$$

ist namentlich dadurch von Interesse, dass er nach allen bis jetzt vorliegenden Thatsachen im Indigblau enthalten sein muss. Baeyer bezeichnet diesen Rest als Indogengruppe und nennt Körper, in welchen letztere ein Sauerstoffatom vertritt, Indogenide. Das oben angeführte Benzylidenpseudoindoxyl muss z. B. als Indogenid des Bittermandelöls aufgefasst werden, man erhält es durch Erhitzen von Indoxylsäure mit Benzaldehyd unter Kohlensäureabspaltung.

Das Indigblau selbst muss als eine Verbindung zweier Indogengruppen angesehen werden, und ihnen kommt daher die nachfolgende Constitution zu:

$$\underset{\text{Indigblau.}}{C_6H_4 - CO - C = C - CO - H_4C_6 \atop \diagdown NH \diagup \quad \diagdown NH \diagup}$$

Das Indigblau kann ebenso als Indogenid des Pseudoisatins:

$$C_6H_4 - CO - CO \atop \diagdown NH \diagup$$

aufgefasst werden.

Hier vertritt die Indogengruppe ein Sauerstoffatom des letzteren.

Das Indirubin repräsentirt in ähnlicher Weise das Indogenid des Isatins:

$$\underset{\text{Indirubin.}}{C_6H_4 - CO - C = C - C(OH) = N \atop \diagdown NH \diagup \quad \diagdown C_6H_4 \diagup}$$

Letzteres entsteht durch Einwirkung von Isatin auf Indoxyl, bei welchem eine Umlagerung in Pseudoindoxyl angenommen werden muss.

Zu den erwähnten Schlüssen gelangt Baeyer hauptsächlich durch die nachfolgenden Thatsachen (*55*):

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Indoxyl entsteht ein Körper, welcher als Nitrosamin des Indoxyls:

$$C_6H_4 - COH = CH$$
$$NNO$$

aufgefasst werden muss. Bei der Reduktion geht er (durch Indoxyl) in Indigblau über. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethylindoxylsäure (*56*) entsteht eine isomere Verbindung, welche den Charakter der Isonitrosoverbindungen besitzt. Dieselbe liefert bei der Reduktion und nachfolgender Oxydation Isatin.

Da bei der Bildung der Substanz aus der Aethylindoxylsäure:

$$C_6H_4 - C(OC_2H_5) = C - COOH$$
$$NH$$

zwei einwerthige Gruppen von verschiedenen Kohlenstoffatomen abgespalten werden und die Isonitrosogruppe stets zweiwerthig an einem Kohlenstoff gebunden ist, wird hier eine molekulare Umlagerung wahrscheinlich.

Der Uebergang des Körpers in Isatin lässt den Körper als Pseudoisatoxim oder Isonitroso-Pseudoindoxyl:

$$C_6H_4CO - C = NOH$$
$$NH$$

erkennen.

Diese Ansicht wird durch das Verhalten der Aethylester dieser Substanz bestätigt (*55*). Durch Aethylirung geht dieselbe zunächst in den Monoäthyläther über. Die Thatsache, dass dieser ebenfalls Isatin liefert, schliesst eine Substitution in der Imidogruppe aus. Die Beständigkeit des Körpers gegen Salzsäure lässt darauf schliessen, dass die Aethylgruppe sich nicht am Hydroxyl befindet, ebensowenig kann sie sich direkt am Kohlenstoff befinden, da der Körper alsdann kein Isatin liefern würde. Die Constitution des Körpers findet demnach in der Formel:

$$C_6H_4 - CO - C = NOC_2H_5$$
$$NH$$

ihren Ausdruck. Der Körper muss als Pseudoisatin-Aethyl-αOxim bezeichnet werden. Durch weiteres Aethyliren entsteht daraus der Diäthyläther:

$$C_6H_4 - CO - C = NOC_2H_5$$
$$NC_2H_5.$$

Derselbe liefert bei der Reduktion und nachfolgender Oxydation kein Isatin, sondern das dem Aethylisatin isomere Aethyl-Pseudoisatin:

$$C_5H_4 - CO - CO$$
$$NC_2H_5.$$

Vom Aethylisatin unterscheidet sich dieses durch seine schwierige Verseifbarkeit. Durch Alkalien wird es in Aethylisatinsäure:

$$C_6H_4 - CO\,COOH$$
$$NH\,C_2H_5$$

übergeführt.

Durch Hydroxylamin geht das Aethylpseudoisatin in das β Oxim:

$$C_6H_4 - C(NOH)\,CO$$
$$NC_2H_5$$

über.

Mit Indoxyl verbindet es sich zu dem Indogenid:

$$C_6H_4 - CO - C = C - CO - NC_2H_5$$
$$NH \qquad C_6H_4.$$

Der Diäthyläther des Pseudoisatin-α Oxims kann durch gelinde Reduktionsmittel in Diäthylindigblau übergeführt werden, ebenso wie das Pseudoisatoxim unter denselben Umständen Indigblau liefert.

Da hier die äthylirte Isonitrosogruppe völlig abgespalten wird und das am Stickstoff befindliche Aethyl verbleibt, so muss, wenn die oben angeführte Constitution des Aethylpseudoisatin-α Aethyloxims richtig ist, dem Diäthylindigblau die Formel:

$$C_6H_4 - CO - C = C - CO - C_6H_4$$
$$NC_2H_5 \qquad NC_2H_5$$

dem Indigblau die Formel:

$$C_6H_4 - CO - C = C - CO - C_6H_4$$
$$NH \qquad NH$$

zukommen.

Baeyer fasst die Thatsachen, welche ihn zu dieser Constitutionsformel führen, in folgenden Sätzen zusammen:

1. Der Indigo enthält die Imidgruppe.

2. Die Kohlenstoffatome sind in ihm nach seiner Entstehung aus Diphenyldiacetylen in folgender Weise angeordnet:

$$C_6 H_5 - C - C - C - C - C_6 H_5.$$

3. Er entsteht nur aus solchen Verbindungen, bei denen das dem Benzol zunächststehende Kohlenstoffatom noch mit Sauerstoff beladen ist.

4. Bildung und Eigenschaften machen eine nahe Verwandtschaft mit dem Indirubin und dem Indogenid des Aethylpseudoisatins unzweifelhaft. Letzteres entsteht durch die Verbindung des αKohlenstoffatoms eines Pseudoindoxyls mit dem βKohlenstoff des Pseudoisatins.

XII. Euxanthinsäure und Galloflavin.

Diese beiden gelben Farbstoffe, obwohl in ihrer Herkunft völlig von einander verschieden, zeigen in chemischer Hinsicht einige Verwandtschaft und verdanken ihre Farbstoffeigenschaften möglicher Weise demselben Chromophor.

Dieses ist in der Euxanthinsäure nachgewiesenermassen eine Carbonylgruppe, welche in Gemeinschaft mit einem Sauerstoffatom zwei Benzolkerne zum Ring schliesst.

Die Euxanthinsäure enthält als Chromogen Rest des Diphenylenketonoxyds:

$$O \begin{matrix} \diagup C_6 H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6 H_4 \diagup \end{matrix} CO,$$

welches sich in seiner Constitution dem Anthrachinon:

$$CO \begin{matrix} \diagup C_6 H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6 H_4 \diagup \end{matrix} CO$$

an die Seite stellen lässt.

Ob das Galloflavin dasselbe Chromogen enthält, ist bisher noch nicht mit Sicherheit festgestellt worden.

Euxanthinsäure.

$C_{19} H_{18} O_{11}$.

Die Euxanthinsäure bildet in Form ihres Magnesiumsalzes den wesentlichen Bestandtheil des unter dem Namen „Purrée“ oder „Jaune indienne“ in den Handel kommenden Farbstoffes. Die Herkunft dieses Produktes ist ziemlich unbekannt. Nach vorliegenden Angaben soll es aus Bezoaren, nach andern aus dem Harn von Elephanten oder Büffeln dargestellt werden.

Die kürzlich von Liebermann u. v. Kostanecki (*8*) gemachte Beobachtung, dass Euxanthon beim Durchgang durch den Thierkörper sich als Euxanthinsäure im Harn wiederfindet, bestätigt die letztere

Angabe über den Ursprung des Jaune indienne, welche so oft angezweifelt wurde. Vermuthlich findet sich Euxanthon in gewissen Pflanzen, welche als Futter für die betreffenden Thiere dienen, und geht durch Addition von Glucuronsäure als Euxanthinsäure in den Harn über.

Man gewinnt die Euxanthinsäure, indem man den zunächst mit heissem Wasser erschöpften Purrée mit verdünnter Salzsäure behandelt, und aus dem Rückstand die Säure durch Ammoniumcarbonat auszieht. Das entstandene Ammoniaksalz wird durch Salzsäure zerlegt und die Euxanthinsäure aus Weingeist krystallisirt (*2*).

Sie bildet glänzende strohgelbe Nadeln, welche sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether lösen.

Beim Erhitzen auf 130° spaltet die Euxanthinsäure ein Wassermolekül ab und geht in ihr Anhydrid $C_{19} H_{16} O_{10}$ (*6*) über, welches früher für die krystallwasserfreie Euxanthinsäure gehalten wurde, während man die Säure selbst als $C_{19} H_{16} O_{10} + H_2 O$ auffasste. Die Euxanthinsäure ist einbasisch und bildet mit Alkalimetallen leichtlösliche, mit Magnesium und Blei schwerlösliche Salze. Die Alkalisalze werden durch überschüssige Alkalien gefällt. Durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure auf 140° wird sie in Euxanthon $C_{13} H_8 O_4$ (*1*) und Glucuronsäure $C_6 H_{10} O_7$ (*6*) gespalten.

Auch beim Erhitzen auf 160—180°, sowie beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie unter Bildung von Euxanthon (*38*) zersetzt. Durch Einwirkung von Chlor oder Brom entstehen Bisubstitutionsprodukte (*2*). Salpetersäure bildet in der Kälte Nitroeuxanthinsäure, beim Erwärmen Trinitroeuxanthon und schliesslich Styphninsäure (*1*).

Euxanthon $C_{13} H_8 O_4$

bildet blassgelbe, breite, unzersetzt sublimirbare Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich wenig in Aether, leicht in siedendem Alkohol. Es entsteht wie oben angegeben aus der Euxanthinsäure, kommt aber fertig gebildet im Purrée und zwar in den geringeren Sorten am reichlichsten vor. Es ist obwohl es keine sauren Eigenschaften besitzt, in wässrigen Alkalien löslich. Seine alkoholische Lösung wird durch Bleiacetat gefällt.

Beim Schmelzen mit Kali bildet es Euxanthonsäure $C_{13} H_{10} O_5$ (*3*) neben Hydrochinon. Beim Erhitzen mit Zinkstaub destillirt Benzol,

Phenol und Methylendiphenylenoxyd $CH_2(C_6H_4)_2O$ (*9*) welches durch Oxydation in Diphenylenketonoxyd:

$$O<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>CO$$

übergeht.

Diacetyleuxanthon bildet sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Schmelzpunkt 185°. Dichloreuxanthon und Dibromeuxanthon entstehen durch Spaltung der betreffenden Euxanthinsäurederivate (*2*).

Trinitroeuxanthon. Gelbe Nadeln. Einbasische Säure (*2*).

Nach Untersuchungen von Graebe ist die Euxanthonsäure von Baeyer nichts andres als Tetraoxybenzophenon:

$$(OH)_2C_6H_3-CO-C_6H_3(OH)_2$$

und Euxanthon das entsprechende innere Anhydrid: Dioxybenzophenonoxyd:

$$OH-C_6H_3<^{CO}_{O}>C_6H_3OH\ (10)$$

Die Euxanthinsäure muss als eine esterartige Verbindung des Euxanthons (oder der Euxanthonsäure) mit der Glucuronsäure aufgefasst werden.

$C_{13}H_8O_4$	$+ C_6H_{10}O_7$	$= C_{19}H_{18}O_{11}$
Euxanthon	Glucuronsäure	Euxanthinsäure

Das Euxanthon, obgleich gelb gefärbt, ist kein Farbstoff, wohl aber besitzt die Euxanthinsäure färbende Eigenschaften und vermag sich auf metallischen Beizen zu fixiren.

In Form der „Jaune indienne“ findet sie hauptsächlich als Malerfarbe Verwendung.

Galloflavin.

Dieser Farbstoff bildet sich durch Einwirkung des Luftsauerstoffs auf eine mit etwa 2 Mol. Alkali versetzte Gallussäurelösung (*12*).

Für seine Darstellung löst man die Gallussäure in alkoholischer Kalilauge und leitet einen Luftstrom hindurch. Es scheidet sich dabei das in Alkohol schwerlösliche Kaliumsalz aus (*11*).

Das Galloflavin bildet grünlichgelbe Krystallblättchen, welche sich wenig in Aether und Alkohol, leichter in Eisessig, sehr leicht in Anilin lösen. Es löst sich leicht in Alkalien und wird mit Säuren daraus abgeschieden.

Die Zusammensetzung des Galloflavins, obwohl noch nicht mit Sicherheit entschieden, entspricht wahrscheinlich der Formel $C_{13}H_6O_9$.

Es bildet zweibasische Salze, von denen die der Alkalien in Wasser leicht löslich sind.

Mit Essigsäureanhydrid bildet es ein bei 230° schmelzendes, farbloses Acetylderivat von der Zusammensetzung:

$$C_{13}H_2O_9(C_2H_3O)_4 \; (11).$$

Die Anwendung des Galloflavins basirt lediglich auf der Eigenschaft, mit gewissen Metalloxyden gefärbte, auf der Faser haftende Lacke zu bilden. Es erzeugt auf Thonerdebeize eine grünlichgelbe, auf Zinnoxyd eine rein gelbe und auf Chromoxyd eine olivengrüne Färbung.

Es scheint in der Wollfärberei auf mit Chrom gebeizter Wolle als Ersatz für Gelbholz Verwendung gefunden zu haben.

XIII. Canarin.

(13, 14, 15.)

Durch Behandlung von Rhodankalium mit chlorsaurem Kali bei Gegenwart von Salzsäure stellten Prochoroff und Müller (*13*) einen Körper dar, den sie „Canarin“ nannten.

Sehr wahrscheinlich ist diese Substanz identisch mit dem von Liebig (*16*) entdeckten Pseudo- oder Persulfocyan $C_3 N_3 HS_3$, obwohl diese Identität von Müller bestritten wird.

Das Canarin bildet ein gelbes, in indifferenten Lösungsmitteln unlösliches Pulver, es löst sich leicht in freien und kohlensauren Alkalien, sogar in Boraxlösung.

Die Anwendung des Canarins in der Färberei beruht auf der Thatsache, dass die alkalische Lösung desselben direkt ungebeizte Baumwolle anfärbt. Die erhaltenen Färbungen sind je nach der Concentration der Lösung hellgelb oder orangegelb. Sie sind ausserordentlich beständig, sowohl gegen Seife als gegen Licht. Im Vergleich zu den übrigen künstlichen Farbstoffen ist die Farbstärke des Körpers eine geringe.

Das auf der Pflanzenfaser fixirte Canarin zeigt gegen basische Farbstoffe das Verhalten einer Beize. In dieser Hinsicht stellt sich der Körper den Baumwolle färbenden Azofarbstoffen, sowie dem Cachou de Laval (siehe unten) zur Seite.

XIV. Murexid.

(17, 18, 19, 20.)

Das Murexid, das saure Ammoniaksalz der im freien Zustande nicht existirenden Purpursäure, ist insofern von historischer Bedeutung, als es nebst der Pikrinsäure jedenfalls der älteste in der Farbentechnik zur Verwendung gekommene künstliche Farbstoff ist. Seine Anwendung datirt vom Jahr 1853.

Das Murexid entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemenge von Alloxan und Alloxantin, wie man es durch Verdampfen einer Lösung von Harnsäure in concentrirter Salpetersäure erhält.

Es bildet sich ferner durch Erhitzen von Alloxantin in Ammoniakgas, sowie beim Kochen von Uramil mit Quecksilberoxyd.

Es bildet vierseitige Prismen, welche einen grünen Flächenschimmer zeigen, und im durchfallenden Lichte roth erscheinen.

Die Zusammensetzung des Murexids entspricht der Formel $C_8 H_4 N_5 O_6 . NH_4$. Durch doppelte Umsetzung mit Kaliumnitrat erhält man daraus das Kaliumsalz: $C_8 H_4 N_5 O_6 K$.

Die mit Calcium, Baryum, Zinn und Quecksilber erhaltenen Verbindungen sind mehr oder weniger schwer lösliche, rothe oder violette Niederschläge.

Das Murexid löst sich in Wasser mit schön purpurrother Farbe, welche durch überschüssige Kalilauge in blauviolett übergeführt wird. Durch Mineralsäuren wird die Purpursäure in Freiheit gesetzt, welche sofort in Uramil und Alloxan zerfällt, es tritt daher Entfärbung ein.

Die Anwendung des Murexids in der Färberei basirte auf seiner Eigenschaft, mit Zinn-, Blei-, Quecksilber- und andern Metalloxyden schön gefärbte Lacke zu bilden. Namentlich ist der Quecksilberlack in dieser Hinsicht ausgezeichnet.

Es findet gegenwärtig keine Verwendung mehr.

XV. Farbstoffe unbekannter Constitution.

In nachstehendem sind diejenigen Farbstoffe zusammengestellt, welche sich in oben vorgenommene chemische Gruppirung nicht einreihen lassen.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, finden sich unter den bisher beschriebenen Farbstoffen allerdings noch sehr viele, deren Constitution fast ebensowenig aufgeklärt ist, als die der nachstehenden.

Dieselben sind aber fast ausschliesslich Produkte der chemischen Synthese, welche immerhin gewisse Schlüsse auf ihre Beziehungen zu bekannten Körpern zulässt.

Leider ist die Rubrik der „Farbstoffe unbekannter Constitution“ noch eine sehr grosse, denn sie umfasst den bei weitem grössten Theil der im Thier- und Pflanzenreich gebildeten, sogenannten natürlichen Farbstoffe!

Da die letzteren ausserordentlich zahlreich sind, so konnten hier nur diejenigen berücksichtigt werden, welche entweder in chemischer Hinsicht, oder vom Standpunkt der Färbereipraxis Interesse beanspruchen.

Obwohl die künstlich dargestellten Farbstoffe die in der Natur vorkommenden immer mehr zurückdrängen, behauptet eine grosse Zahl derselben in der Farbenindustrie noch immer ihren Platz, viele derselben sind geradezu unentbehrlich und haben bisher noch nicht durch synthetische Produkte ersetzt werden können.

Die Hauptbedeutung eines grossen Theils der natürlichen Farbstoffe beruht auf ihrer Eigenschaft mit metallischen Beizen sich zu festhaftenden Lacken zu vereinigen. Sie sind, analog dem Alizarin, Beizenfarbstoffe.

Einige derselben, wie das Hämatoxylin, Brasilin und Brasileïn, gehören möglicherweise zu den Chinonen, andere scheinen wieder dem Euxanthon nahezustehen.

Verschiedene dieser Körper sind Glucoside, welche sich bei der Behandlung mit verdünnten Säuren in Zuckerarten und in andere Körper spalten, denen letzteren dann ebenfalls Farbstoffnatur zukommt.

Einige in der Natur vorkommende Farbstoffe, wie das Curcumin, Bixin und Carthamin, besitzen die Eigenschaft, sich in ähnlicher Weise wie die Tetrazofarbstoffe auf ungebeizter Baumwolle zu fixiren.

Hämatoxylin (*1, 2, 3, 13.*)

$C_{16}H_{14}O_6$.

Das Hämatoxylin ist im Blauholz oder Campecheholz, dem Kernholze von Hämatoxylon campechianum enthalten. Obwohl es an und für sich kaum den Farbstoffen zuzuzählen ist, bildet es doch den einzig für die Färberei wichtigen Bestandtheil dieses Holzes, weil es durch Oxydation leicht in das stark gefärbte Hämateïn (*2*) übergeht. Man gewinnt das Hämatoxylin durch Extraktion des Blauholzes mit wasserhaltigem Aether, und Mischen des Verdunstungsrückstandes mit Wasser (*3*). Die sich ausscheidenden Krystalle werden aus Wasser, zweckmässig unter Zusatz von Ammoniumbisulfit umkrystallisirt.

Das Hämatoxylin krystallisirt mit $3\,H_2O$ in farblosen tetragonalen Säulen (*4*) oder mit $1\,H_2O$ in rhombischen Krystallen. Es ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich, besitzt einen süssen Geschmack und schmilzt etwas über 100^0 im Krystallwasser. Seine Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts (*3*).

In Alkalien löst es sich mit Purpurfarbe. Die Lösung färbt sich unter Bildung von Hämateïn schnell blauviolett, später braun. Chromsäure, Eisenchlorid, sowie Vanadsäure bilden höhere Oxydationsprodukte, deren Metalllacke eine schwarze Farbe besitzen. Beim Schmelzen mit Kali bildet es Pyrogallol, ebenso bei trockner Destillation; im letztern Fall neben Resorcin.

Brom in essigsaurer Lösung bildet ein Dibromhämatoxylin, Essigsäureanhydrid ein Hexaacetylderivat (*5*), welches bei der Behandlung mit Brom vier Bromatome aufnimmt. Bei vorsichtiger Bromirung entsteht ein Monobromderivat (*6*) (s. auch *13*). Salpetersäure führt das Hämatoxylin zunächst in Hämateïn, schliesslich in Oxalsäure über.

Hämateïn (*2*, *3*, *7*).

$C_{16} H_{12} O_6$.

Entsteht bei vorsichtiger Behandlung des Hämatoxylins mit Salpetersäure (*5*), sowie durch Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die alkalische Lösung desselben (*2*. *3*). Man erhält es am leichtesten durch Stehenlassen einer mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzten ätherischen Hämatoxylinlösung an der Luft.

Es bildet dunkelgrüne metallglänzende im durchfallenden Lichte rothe Massen, welche sich zu einem violetten Pulver zerreiben lassen oder kleine rothe Krystalle (*5*). In heissem Wasser löst es sich schwierig mit gelbbrauner Farbe, ebenso in Alkohol und Aether. Von Alkalien wird es mit blauvioletter Farbe aufgenommen. Die Ammoniakverbindung $C_{16} H_{12} O_6 \, 2 \, N H_3$ ist schwer löslich und verliert beim Erhitzen Ammoniak (*3*). Durch Kochen mit wässriger schwefliger Säure wird das Hämateïn in Hämatoxylin zurückverwandelt.

Das Hämateïn verbindet sich mit Schwefelsäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure zu eigenthümlichen Verbindungen, welche durch Wasser von höherer Temperatur wieder gespalten werden (*8*).

In der Färberei und Druckerei kommen Hämatoxylin und Hämateïn nur in Gestalt des Blauholzextraktes oder Dekoktes zur Verwendung.

Auf Thonerdebeize erzeugt das Hämatoxylin eine grauviolette Färbung, welche offenbar von dem durch Oxydation an der Luft erzeugten Thonerdelack des Hämateïn's herrührt. Kupfersalze erzeugen ein dunkeles Blau, Eisensalze und Chromsäure dagegen ein tiefes Schwarz.

In der Färberei und Druckerei mit Blauholz werden häufig mehrere dieser Beizmittel gleichzeitig angewandt. Man fixirt z. B. auf Thonerdebeize und lässt die bedruckten Zeuge nachträglich durch Kaliumbichromat oder Kupfersulfat passiren.

Die durch Eisen oder Chromsäure erzeugten Verbindungen sind jedenfalls Metalllacke höherer Oxydationsprodukte, deren Natur bis jetzt noch wenig bekannt ist.

Das Blauholz findet eine starke Verwendung, sowohl in der Baumwoll- als in der Wollenindustrie. Für Wolle wird es namentlich in Verbindung mit Chromsäure oder Eisen zum Schwarzfärben angewandt.

Die Wolle wird meist in einem Bade von Kaliumbichromat und

etwas Schwefelsäure angesotten, und in Blauholzkochung oder Extraktlösung ausgefärbt.

Baumwolle wird zur Schwarzfärberei abwechselnd in ein Blauholzbad und in eine Bichromatlösung gebracht.

Für die Erzeugung eines tiefen, vom Violettstich freien Schwarz ist in allen Fällen der Zusatz von Gelbholz oder ähnlichen gelben Farbstoffen nothwendig.

Unter dem Namen „Indigoersatz“ kommt gegenwärtig ein Gemisch von Blauholzextrakt und Chromacetat in den Handel, welches sowohl in der Wollfärberei als im Zeugdruck Verwendung findet.

Brasilin (*1, 9, 10*).

$C_{16}H_{14}O_5$.

Das Brasilin findet sich im Fernambukholz, dem Holz von Caesalpinia brasiliensis Siv. und Caesalpinia echinata Lam., ferner im Sappanholz von Caesalpinia Sappan L. und bildet, mitsammt dem daraus entstehenden Brasileïn, den färbenden Bestandtheil dieser Hölzer.

Aus dem technisch gewonnenen Rothholzextrakt scheidet sich häufig das Brasilin in Form von Krystallkrusten aus, welche das vortheilhafteste Material für die Reindarstellung des Körpers bilden. Diese Krusten enthalten Brasilin gemischt mit der Kalkverbindung desselben (*9*). Man erhält das Brasilin daraus, indem das Rohprodukt mit sehr verdünntem Alkohol unter Zusatz von Zinkstaub und Salzsäure auskocht, und die Lösung krystallisiren lässt.

Das Brasilin krystallisirt aus Wasser, je nach der Concentration der Lösung in klaren, bernsteingelben, anscheinend rhombischen Krystallen mit $1\,H_2O$ oder in farblosen Nadeln (*10*) mit $1^1/_2\,H_2O$. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Alkalien lösen es mit carminrother Farbe. Durch Zinkstaub wird die Lösung entfärbt, sie färbt sich jedoch an der Luft schnell wieder roth. Bei trockner Destillation liefert es reichlich Resorcin (*9*). Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht Styphninsäure, durch Kaliumchlorat und Salzsäure Isotrichlorglycerinsäure (*12*).

Aus wässriger Brasilinlösung fällt Bleizucker farblose, feine, sich allmählig roth färbende Nadeln von Brasilinblei: $C_{16}H_{12}PbO_5 + H_2O$.

Jodwasserstoffsäure und Phosphor führen das Brasilin in das amorphe Brasinol $C_{16}H_{14}O_4$ und schliesslich in den gleichfalls amorphen Körper $C_{16}H_{26}O_3$ über (*15*).

Das Brasinol liefert bei der Zinkstaubdestillation einen Kohlen wasserstoff $C_{16}H_{14}$ oder $C_{16}H_{16}$ (*15*).

Tetracetylbrasilin (*11*) $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_4O_5$ und Triacetylbrasilin entstehen durch Behandeln von Brasilin mit Essigsäureanhydrid (*14*).

Dibrom- und Dichlorbrasilin entstehen bei vorsichtiger Behandlung des Brasilins mit Chlor und Brom (*11. 13*). Farblose bei 150^0 schmelzende Nadeln.

Das Brasilin findet in Form von Rothholzextrakt oder Rothholzabkochung eine ausgedehnte Anwendung in der Farbentechnik. Es fixirt sich auf der Faser nur in Form seiner Lacke und wird sowohl in der Wollen- als in der Baumwollfärberei angewendet. Auf Alaunbeize erzeugt es Nüancen, welche denen des Alizarinlacks ähnlich sind, diesen aber an Schönheit und Solidität nachstehen. Der Zinnlack ist lebhafter gefärbt. Auf Wolle, welche vorher mit Kaliumbichromat gebeizt war, erzeugt das Rothholz ein schönes Braun.

Brasileïn (*11*, *12*, *7*).

$C_{16}H_{12}O_5$.

Das Brasileïn steht zum Brasilin in ähnlichen Beziehungen wie das Hämateïn zum Hämatoxylin. Es entsteht aus dem Brasilin durch Oxydation der alkalischen Lösung an der Luft, ferner durch Einwirkung von alkoholischer (*11*) Jodlösung, sowie von salpetriger Säure auf dasselbe.

Das Brasileïn bildet graue silberglänzende Blättchen, welche sich schwierig in Wasser, leicht mit purpurrother Farbe in Alkalien lösen. Aehnlich dem Hämateïn verbindet es sich mit Schwefelsäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure zu eigenthümlichen, leicht spaltbaren Verbindungen (*8*).

Es fixirt sich, ähnlich dem Brasilin, auf der mit Thonerde gebeizten Zeugfaser, übertrifft dasselbe jedoch an Färbevermögen.

Morin (*1*, *16*, *15*).

$C_{12}H_{10}O_6 = C_{12}H_8O_5 + H_2O$.

Das Morin bildet den färbenden Bestandtheil des unter dem Namen „Gelbholz“ in den Handel kommenden Holzes von Morus tinctoria Jacq. oder Maclura tinctoria Nettel.

Man erhält es am besten durch Auskochen des Holzes mit Wasser und Zerlegen der beim Erkalten auskrystallisirenden Kalkverbindung mit Salzsäure (*17*).

Aus Alkohol krystallisirt das Morin in langen gelblichen Nadeln, welche schwierig in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff sind. Alkalien lösen es leicht mit dunkelgelber Farbe.

Bei der trocknen Destillation liefert es Resorcin neben Paramorin. Beim Behandeln mit Natriumamalgam, ebenso beim Schmelzen mit Kali, liefert es Phloroglucin, im letzteren Fall neben Oxalsäure (*18*).

Löwe ertheilt dem Morin die Formel $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$ (16).

Mit Metallen bildet es einbasische Salze, von denen die Alkalisalze leicht löslich, die Kalk-, Aluminium-, Blei- und Zinksalze schwer löslich sind (*18*).

Tribrommorin $C_{12}H_7Br_3O_6$ entsteht beim Zusammenreiben von Morin mit Brom (*18*).

Paramorin $C_{12}H_8O_4$ bei der trocknen Destillation des Morins entstehend, bildet gelbe wollige, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln, welche unzersetzt flüchtig sind (*19*).

Isomorin (*18*). Entsteht bei unvollständiger Reduktion des Morins mit Natriumamalgam. Purpurrothe Prismen. Geht beim Erhitzen oder beim Behandeln mit Alkali in Morin über.

Das im Gelbholz vorkommende Maklurin $C_{13}H_{10}O_6$ ist nicht zu den Farbstoffen zu zählen.

Das Morin findet in Form des Gelbholzextractes vorzüglich in der Wollenfärberei eine ausgedehnte Verwendung, namentlich als Untergrund für Schwarz und andere Farben.

Die Wolle wird meist durch Ansieden mit Kaliumbichromat und Weinstein oder Schwefelsäure gebeizt, und das Morin fixirt sich hier in Form des sehr beständigen Chromlacks, welchem eine bräunlich gelbe Farbe zukommt.

Das ungarische Gelbholz oder Fisetholz (von Rhus cotinus), enthält nach Koch das Fisetin $C_{15}H_{10}O_6$ (*20*). Nach neueren Untersuchungen von J. Schmid (*94*), enthält das Fisetholz ein Glucosid (Fustin $C_{46}H_{42}O_{21}$), welches sich in Zucker und Fisetin: $C_{23}H_{16}O_9$, spaltet.

Wegen der geringen Echtheit der mit Fisetholz erzeugten Färbungen findet dasselbe in der Färberei nur beschränkte Verwendung.

Quercitrin (*1, 21, 22, 24*).

$C_{36} H_{38} O_{20} + 3 H_2 O$.

Das Quercitrin bildet den für die Färberei wichtigen Bestandtheil der Quercitronrinde, der von der Oberhaut befreiten Rinde von Quercus tinctoria.

Man erhält das Quercitrin durch Auskochen der Rinde mit 85 procentigem Weingeist, Fällen des Auszugs mit Bleiacetat unter Zusatz von Essigsäure, Entbleien des Filtrats mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen desselben. Der Rückstand wird wiederholt aus Wasser krystallisirt (*25*). Es bildet hellgelbe, silberglänzende Nädelchen, welche bei 100° 1 M. $H_2 O$ zurückhalten und erst bei längerem Erhitzen auf 130° wasserfrei werden (*21*). Es schmilzt bei 168° (*22*), löst sich schwierig in heissem Wasser, leicht in Alkohol. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid grün gefärbt. Silberlösung reducirt es leicht, Fehlingsche Kupferlösung nur bei längerem Kochen.

Mit Metallen bildet es zweisäurige Salze, von denen die Alkalisalze leicht, die Thonerde- und Bleiverbindung schwer löslich sind. Letztere löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure.

Das Quercitrin gehört zur Klasse der Glucoside: Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in Isodulcit (*24*) $C_6 H_{14} O_6$ und Quercetin $C_{24} H_{16} O_{11}$.

Das Quercitrin findet sich ferner im Hopfen, in den Rosskastanien, im Thee und wahrscheinlich noch in sehr vielen andern Pflanzen.

Tetrabromquercitrin, durch Bromiren in essigsaurer Lösung erhalten, bildet hellgelbe krystallinische Massen (*25*).

Quercetin (*26*, *27*, *24*).

$C_{24} H_{16} O_{11}$.

Entsteht durch Spaltung des Quercitrins nach der Gleichung:

$$C_{36} H_{38} O_{20} + 3 H_2 O = (C_6 H_{14} O_6) 2 + C_{24} H_{16} O_{11} (24),$$

es kommt aber ausserdem fertig in vielen Pflanzentheilen vor.

Es bildet feine, citronengelbe Krystalle, welche sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol lösen, und oberhalb 250° schmelzen; sublimirt zum Theil unzersetzt und wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Letztere Färbung geht beim Erhitzen in Roth über. Durch Bleiacetat wird die Quercetinlösung ziegelroth gefällt. Fehling'sche Kupferlösung wird beim Erwärmen, Silberlösung schon in der

Kälte reducirt. Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure. Durch Schmelzen mit Kali wird es zunächst in Querciglucin $C_6 H_6 O_3$ (Phloroglucin?) und Quercetinsäure $C_{15} H_{10} O_7$ gespalten (*28*).

Bei höherer Temperatur entsteht Protocatechusäure. Durch Reduktion wird das Quercetin schliesslich in Phloroglucin übergeführt (*28*).

Amid: Durch Erhitzen mit Ammoniak auf 150°, amorph, braun.

Dibromquercetin: Hellgelbe Nadeln.

Diacetyldibromquercetin: Gelbe Nadeln.

Tetrabromquercetin: Weisse Nadeln. Schmelzpunkt 218°.

Diacetyltetrabromquercetin: Weisse, bei 226—228° schmelzende Nadeln (*25*).

Quercitrin und Quercetin erzeugen auf der mit Thonerde gebeizten Pflanzenfaser ein schönes Gelb. Die Zinnoxydlacke sind schön orangegelb gefärbt. Sie finden, meistens in Form des Quercitronauszugs, eine ausgedehnte Anwendung in der Färberei. Vermuthlich findet beim Färbeprocess eine Spaltung des Quercitrins statt, so dass die erhaltenen Färbungen, wenigstens zum Theil auf der Bildung des Quercetinlacks beruhen. Ziemlich reines Quercetin kommt unter dem Namen „Flavin" in den Handel. Dasselbe dient hauptsächlich zur Nüancirung der auf Zinnbeize fixirten Cochenille.

Die Anwendung des Quercitrons ist der des Gelbholzes analog, und die mit beiden erzielten Nüancen sind ähnliche. Man färbt es sowohl auf gechromter Wolle, als auch auf der mit Thonerde oder Eisen gebeizten Baumwolle.

Das in den „chinesischen Gelbbeeren", (den Knospen von Saphora japonica) enthaltene „Rutin" (*29*, *30*, *31*), ist dem Quercitrin sehr ähnlich, vielleicht auch damit identisch. Wie dieses wird es durch verdünnte Säuren in Quercetin und in eine Zuckerart gespalten.

Xanthorhamnin und Rhamnetin (*32*, *33*, *34*).

Die in der Färberei vielfach benutzten Gelbbeeren, Kreuzbeeren oder Avignonkörner, die Früchte von Rhamnus infectoria und Rhamnus oleoides, enthalten ein eigenthümliches Glucosid, das Xanthorhamnin (oder Rhamnegin) $C_{48} H_{66} O_{29}$.

Man erhält dasselbe durch Auskochen der Beeren mit 85 procentigem Alkohol. Der Auszug wird von dem sich zunächst ausscheidenden Harze getrennt, und das später auskrystallisirende Xanthorhamnin durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt (*34*).

Aus Alkohol krystallisirt es in gelben Nadeln, welche 2 Mol. Krystallalkohol enthalten. Letzterer entweicht bei 120° vollständig. In Wasser ist es ausserordentlich leicht löslich, etwas weniger in Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform.

Es reducirt Silberlösung sowie Fehling'sche Kupferlösung und wird durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt. Bleiacetat erzeugt in der ammoniakalischen Lösung einen gelben Niederschlag.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Rhamnetin und Isodulcit gespalten. Auch beim blossen Erhitzen auf 150° findet diese Spaltung theilweise statt.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid treten nach Schützenberger zwölf Acetylgruppen in das Xanthorhamnin ein *(33)*.

Rhamnetin $C_{12}H_{10}O_5$ *(34)* entsteht neben Isodulcit $C_6H_{14}O_6$ bei der Spaltung des Xanthorhamnins. Es bildet ein citronengelbes in Wasser, Alkohol und Aether, sowie in den übrigen indifferenten Lösungsmitteln, sehr schwer lösliches Pulver. Es löst sich leicht in Phenol, sowie in wässrigen Alkalien. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung sowie Fehling'sche Kupferlösung.

Mit Bleiacetat, Thonerde-, Baryt- und Kalksalzen bildet es gelbe oder braungelbe Niederschläge.

Beim Schmelzen mit Kali, sowie bei der Behandlung mit Natriumamalgam liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure.

Dimethylrhamnetin entsteht beim Erhitzen von Rhamnetinkalium mit methylschwefelsaurem Kalium und Holzgeist auf 120°. Schmelzpunkt 157° *(34)*.

Diacetylrhamnetin. Schmelzpunkt 185° *(34)*.

Dipropionylrhamnetin. Schmelzpunkt 162° *(34)* und

Dibenzoylrhamnetin. Schmelzpunkt 210—212°, entstehen aus Rhamnetin durch Einwirkung der betreffenden Säureanhydride *(34)*.

Dibromrhamnetin durch Bromiren des Rh. in Eisessig, bildet gelbe in heissem Benzol, Alkohol und Eisessig lösliche Nadeln *(34)*.

Diacetyldibromrhamnetin, durch Bromiren des Diacetylrhamnetins. Schmelzpunkt 212° *(34)*.

Das Xanthorhamnin besitzt als solches kein Färbevermögen, während das Rhamnetin Thonerde sowie Zinnoxydbeize schön gelb anfärbt.

Bei der Anwendung der Gelbbeeren in der Baumwollfärberei muss daher das Rhamnoxanthin stets gespalten werden.

Das Rhamnetin ist, in Form des Kreuzbeerenextraktes, einer

der wichtigsten gelben Farbstoffe, und konnte bisher, namentlich für den Zeugdruck, durch keinen künstlichen Farbstoff ersetzt werden. Man fixirt es meist in Form seines Zinnoxydlacks oder des Zinnthonerdelacks, welchen eine schöne gelbe Farbe zukommt. Der Chromlack besitzt eine bräunlich gelbe Färbung, und findet ebenfalls starke Verwendung in der Kattundruckerei.

Der Thonerdelack, welcher eine mehr citronengelbe Nüance besitzt, findet in der Färberei selten Verwendung, wurde jedoch, mit Kreide gemengt, unter der Bezeichnung „Schittgelb“ als Malerfarbe benutzt.

In den Gelbbeeren ist ausserdem das Rhamnin oder βRhamnegin enthalten, welches durch Spaltung das βRhamnetin liefert (*39*). Die Zusammensetzung beider Körper ist unbekannt.

Luteolin (*1*, *36*, *37*, *38*).

$C_{12}H_8O_5$.

Farbstoff des „Wau“, des Krautes von Reseda Luteola.

Das Luteolin krystallisirt aus wässrigem Alkohol in kleinen gelben Nadeln. Dieselben enthalten $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welches erst bei 150^0 (*38*) vollständig entweicht. Es schmilzt unter Zersetzung gegen 320^0 (*36*) und sublimirt theilweise unzersetzt. In Wasser ist es sehr schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich. Aether löst es schwierig.

Alkalien lösen es leicht mit gelber Farbe. Blei und Thonerde bilden gelbe Lacke.

Durch Eisenchlorid wird es zunächst grün, bei Anwendung eines Ueberschusses braun gefärbt.

Beim Schmelzen mit Kali liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure (*37*).

Man gewinnt das Luteolin aus dem Wau durch Auskochen mit verdünntem Alkohol und Umkrystallisiren des beim Verdampfen sich ausscheidenden Produkts.

In der Färberei kommt es nur in Form einer Wau-Abkochung zur Verwendung. Auf Thonerdebeize erzeugt es ein schönes, sehr beständiges Gelb. Seine Anwendung erstreckt sich namentlich auf die Seidenfärberei, und hier ist der Wau ein geschätztes Färbematerial. Die Seide wird vorher mit Alaun gebeizt.

Bixin (*48*, *49*, *50*, *51*).

$C_{28} H_{34} O_5$.

Das Bixin bildet den färbenden Bestandtheil des „Orlean", eines teigförmig in den Handel kommenden Farbmaterials, welches aus dem Fruchtmark von Bixa orellana durch Gährung dargestellt wird. Man erhält das Bixin, indem man den Orlean unter Zusatz von Natriumcarbonat mit Alkohol auskocht. Aus den mit Wasser und Soda versetzten Auszügen krystallisirt die Natriumverbindung, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt, und mit Salzsäure zerlegt wird (*51*).

Das Bixin bildet dunkelrothe, metallglänzende Blättchen, welche bei 176° schmelzen (*51*). Es ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Eisessig und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform. Das Bixin ist eine zweibasische Säure. Es reducirt Fehling'sche Kupferlösung in der Kälte. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe, die Lösung wird durch Wasser schmutzig grün gefällt. Durch Natriumamalgam geht es in eine farblose Verbindung $C_{28} H_{40} O_5$ (*51*) über. Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert es m-Xylol, m-Aethyltoluol und einen Kohlenwasserstoff $C_{14} H_{14}$ (?) (*51*).

$Na C_{28} H_{33} O_5 + H_2 O$ kupferrothe Krystalle, $Na_2 C_{28} H_{32} O_5$ rothes amorphes Pulver (*51*). Ausser dem beschriebenen Körper kommt im Orlean noch ein amorpher Farbstoff, das sogenannte amorphe Bixin vor, dessen Zusammensetzung unbekannt ist.

Das Bixin färbt sowohl die thierische als auch die Pflanzenfaser ohne Beize an. Es findet in Gestalt des Orlean sowohl in der Seiden- als in der Baumwollfärberei Verwendung. Auf Baumwolle wird es sowohl direkt, als auch in Form seines Zinnlacks fixirt. Die damit erzeugte Nüance ist ein hübsches Orangegelb. Der Orlean dient ferner zum Färben von Butter, Käse und anderen Nahrungsmitteln.

Chrysin (*52*).

$C_{15} H_{10} O_4$.

Kommt in den Knospen verschiedener Pappelsorten: Populus balsamifera und Populus monilifera, vor. Hellgelbe bei 275° schmelzende Nadeln, welche sich nicht in Wasser, wenig in Benzol und Ligroin, leicht in Eisessig und Anilin, wenig in kaltem, leichter in

heissem Alkohol lösen. Es löst sich leicht mit gelber Farbe in Alkalilauge. Die alkoholische Lösung färbt sich durch Eisenchlorid schmutzig violett, und wird durch Bleiacetat gelb gefällt.

Mit Salpetersäure entsteht Nitrochrysin $C_{15}H_9(NO_2)O_4$, beim Kochen mit concentrirter Kalilauge spaltet sich das Chrysin in Acetophenon, Essigsäure, Benzoësäure und Phloroglucin. Beim Behandeln mit Jodmethyl wird der Monomethyläther $C_{15}H_9O_3OCH_3$ (Tectochrysin) gebildet, welcher sich auch fertig in den Pappelknospen findet. Er bildet schwefelgelbe dicke Krystalle vom Schmelzpunkt 164°, und ist leicht in Benzol, schwierig in Alkohol, nicht in Alkalilauge löslich.

Dibromchrysin $C_{15}H_8Br_2O_4$.

Dijodchrysin $C_{15}H_8J_2O_4$.

Curcumin (*53*, *54*, *55*, *56*).

$C_{14}H_{14}O_4$?

Die Curcuma, der Wurzelstock von Curcuma longa und C. viridiflora, enthält einen gelben, schwach sauren Farbstoff, das Curcumin. Man erhält dasselbe aus der durch Schwefelkohlenstoff oder Destillation mit Wasser, vom ätherischen Oel befreiten Wurzel durch Extraktion mit Aether.

Das Produkt wird durch Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol gereinigt. Es bildet orangegelbe, bei 178° (*56*) schmelzende Prismen. Es ist sehr wenig in heissem Wasser, etwas leichter in Benzol, leicht in Alkohol und Aether, sowie in Fetten und fetten Oelen löslich. Wässrige Alkalien lösen es mit brauner Farbe, ebenso wird es durch Borsäure braun, und durch darauf folgende Behandlung mit verdünntem Alkali, blau gefärbt (*53*). (Reaktion auf Borsäure.) Mit Blei, Kalk und Baryt giebt es unlösliche braune Lacke. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit carmoisinrother Farbe.

Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure, Chromsäuregemisch zu Terephtalsäure (*54*).

Die Curcuma findet trotz der geringen Lichtbeständigkeit der damit erzielten Färbungen eine ausgedehnte Anwendung in der Färberei und dient namentlich zum Nüanciren rother, auf Baumwolle fixirter Farbstoffe, z. B. des Safranins. Das Curcumin fixirt sich auf der Baumwolle direct, ohne Beize. Man wendet meist gepulverte Curcumawurzel, zuweilen auch ein alkoholisches Extrakt an.

Das Curcumapulver wird in Wasser suspendirt, und die zu färbende Baumwolle darin gekocht. Das Curcumin wird in kleinen Mengen vom Wasser gelöst und in demselben Maasse auf der Baumwolle niedergeschlagen. Alkoholische Extrakte werden mit Wasser zu einer Emulsion verarbeitet.

Die Curcuma dient ausserdem zum Färben von Butter, von Wachs und fetten Oelen.

Carotin (*57*, *58*, *59*).

$C_{18} H_{24} O$.

Farbstoff der Mohrrübe (Daucus carota). Rothbraune, goldgrüne, quadratische Krystalle. Schmelzpunkt 168°.

Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol und Aether. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe. Gasförmige schweflige Säure färbt es blau. Arnaud (*96*) zählt das Carotin zu den Kohlenwasserstoffen. Die Eigenschaften des Körpers können jedoch keineswegs mit dieser Auffassung in Einklang gebracht werden.

Orseille und Lakmus.

Aus verschiedenen an sich ungefärbten Flechten z. B. Lecanora tinctoria und Roccella tinctoria lassen sich durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Luft, eigenthümliche violette oder blaue Farbstoffe erhalten.

In diesen Flechten sind eine Anzahl eigenthümlicher Säuren (Lecanorsäure, Erythrinsäure, Roccellasäure etc.) enthalten, welche sämmtlich unter dem Einflusse von Alkalien eine Spaltung erleiden, bei welcher schliesslich Orcin $C_6 H_3 CH_3 (OH)_2$ und Erythrit $C_4 H_{10} O_4$ als Spaltungsprodukte resultiren.

Das Orcin ist der für die Farbstoffbildung allein wichtige Körper, denn es geht unter gleichzeitigem Einfluss von Ammoniak und Luft in das gefärbte Orceïn $C_7 H_7 NO_3$ (?) über, welches als das färbende Princip der „Orseille“ zu betrachten ist (*60. 61. 62. 63*).

Das Orceïn bildet ein braunes amorphes Pulver von schwachsauren Eigenschaften, es löst sich in Alkalien mit violetter Farbe und wird durch Säuren aus dieser Lösung gefällt.

Mit Kalk sowie mit Schwermetallen bildet es unlösliche Lacke, ohne jedoch zu den wirklichen Beizenfarbstoffen zu gehören.

Für die Darstellung des unter dem Namen Orseille benutzten Farbmaterials werden die oben erwähnten Farbflechten mit Ammoniak-

wasser befeuchtet und der Luft ausgesetzt. Früher wurde statt des Ammoniakwassers fauler Harn benutzt.

Die so behandelten Flechten werden theils getrocknet und gepulvert, theils auf Extrakt verarbeitet.

Orseillepulver, sowie Orseilleextrakt enthalten Orceïn in Form des Ammoniaksalzes.

Ein unter dem Namen „Persio“ in den Handel kommendes Produkt, ist der gepulverten Orseille in Herkunft und Zusammensetzung ähnlich.

Ausser dem Orceïn sollen in der rohen Orseille noch zwei Farbstoffe unbekannter Zusammensetzung, das Azoerythrin und die Erythroleïnsäure, enthalten sein (*60*).

Die Orseille findet fast ausschliesslich in der Wollfärberei, seltener im Kattundruck Verwendung. Sie fixirt sich auf Wolle und Seide im schwach sauren, aber auch in neutralem oder schwach alkalischem Bade, und wird meist unter Zusatz von Alaun, Zinnchlorid, Oxalsäure, oder Weinsäure gefärbt.

Für den Druck benutzt man meist den Kalklack, welcher in Essigsäure gelöst und durch Dämpfen befestigt wird.

Die damit erhaltenen Nüancen sind mehr oder weniger blaustichig roth, und können durch Zusatz von Indigo oder Cochenille beliebig nüancirt werden.

Trotz der starken Concurrenz, welche der Orseille in den Azofarbstoffen erwachsen ist, findet dieselbe in der Färberei doch noch immer eine sehr starke Verwendung. Es ist dieses wohl dem Umstand zuzuschreiben, dass sie unter den verschiedensten Bedingungen anfärbt, und sich deshalb mit fast allen andern Farbstoffen beliebig nüanciren lässt.

Lakmus.

Werden dieselben Farbflechten, welche zur Herstellung von Orseille dienen, einer längeren Gährung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kalk oder Potasche und Ammoniak ausgesetzt, so entsteht aus dem Orcin der Lakmus, ein Farbstoff, welcher im freien Zustande roth gefärbt ist, während seine Salze eine blaue Farbe besitzen.

Aus Orcin direkt erhält man ein ähnliches Produkt durch mehrtägiges Digeriren mit einem Gemenge von Ammoniak und Sodalösung (*64*).

Der Lakmus kommt mit Gyps und Kreide gemengt in Form

von Täfelchen in den Handel, welche meist nur wenig Farbstoff enthalten.

Ausser seiner bekannten Verwendung als Indikator bei der alkalimetrischen Titration, wird er hie und da zum Färben von Wein, sowie zum Bläuen von Wäsche benutzt.

Nach Kane (*60*) finden sich darin vier verschiedene Farbstoffe:

Erythroleïn, Azolitmin, Erythrolitmin und Spaniolitmin, von welchen die beiden ersten die Hauptmenge bilden sollen.

Es ist kaum anzunehmen, dass hier reine chemische Individuen vorgelegen haben.

Nach Wartha (*61*) sollen einige Lakmussorten Indigoblau enthalten.

Carthamin.

$C_{16}H_{17}O_7$. (?) (*62*)

Im Safflor, den Blumenblättern von Carthamus tinctorius L. ist neben einem gelben, ein rother Farbstoff enthalten, welcher vor der Entdeckung der künstlichen Farbstoffe eine bedeutende Rolle in der Seiden- und Baumwollfärberei spielte.

Das Carthamin wird aus dem Safflor, nachdem derselbe durch Extraktion mit Wasser von dem gelben Farbstoff befreit ist, mit Sodalösung ausgezogen und aus dieser Lösung durch Citronensäure meist auf eingelegte Baumwolle niedergeschlagen. Durch Ausziehen der Baumwolle mit Soda und erneutes Fällen mit Citronensäure erhält man den Farbstoff in Form eines grünschillernden Pulvers. Es ist fast unlöslich in Wasser, ebenso in Aether, leicht löslich in Alkohol. Alkalien lösen es mit gelbrother Farbe. Beim Schmelzen mit Kali liefert es Oxalsäure und p-Oxybenzoësäure. Das Carthamin fixirt sich in schwach saurem Bad sowohl auf der Thierfaser, als auch auf ungebeizter Baumwolle. Es erzeugt namentlich auf Seide ein sehr schönes Rosaroth.

Es kommt in ziemlich reinem Zustande unter dem Namen „Safflorcarmin“ in den Handel. Für Färbereizwecke wird es unter Zusatz von Soda gelöst, und das Bad durch Citronensäure schwach angesäuert. In ähnlicher Weise benutzt man direkt die Sodaauszüge des vorher mit Wasser erschöpften Safflors.

Das Carthamin findet ausserdem mit Talk, Kreide oder Stärke vermischt als Schminke, sowie als Malerfarbe Verwendung. Dem gelben Farbstoff der Safflorblüthen, welcher für die Färberei ohne

Bedeutung ist, soll nach Malin die Zusammensetzung $C_{24} H_{30} O_{15}$ zukommen (*63*).

Santalin. (*64, 65, 66*).

Im rothen Sandelholz (von Pterocarpus Santalinus) kommt ein rother harzartiger, schwach saurer Farbstoff vor. Das Santalin $C_{15} H_{14} O_5$ wird durch Fällen des alkoholischen Sandelholzauszuges mit Bleiacetat und Zerlegen des Bleilacks mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in rothen, bei 104^0 schmelzenden Prismen. In Wasser schwerlöslich, löst es sich leicht in Aether und Alkohol mit blutrother, in wässrigen Alkalien mit violetter Farbe. Mit Kalk, Baryt und Schwermetallen bildet es unlösliche, meist violett gefärbte Lacke.

Franchimont (*67*) ertheilt dem Santalin, welches er nur amorph erhielt, die Formel $C_{17} H_{16} O_6$. Er erhielt daraus beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200^0 Chlormethyl und einen gleichfalls amorphen schwarzen Körper ($C_8 H_{19} O_5$) (?), welcher sich mit violettschwarzer Farbe in Alkalien löst. Das Santalin findet trotz seiner geringen Lichtechtheit Verwendung in der Färberei. Es erzeugt auf gechromter Wolle ein schönes bräunliches Roth.

Man wendet es in Form von geraspeltem Sandelholz an, welches direkt dem Färbebad zugesetzt wird.

Es dient ausserdem in Form eines alkoholischen Sandelholzextrakts zum Färben von Tincturen und Firnissen, sowie zum Beizen von Holz.

Alkannin.

$C_{15} H_{14} O_4$ (*70*).

In der Alkannawurzel (von Anchusa tinctoria) ist ein rother, schwach saurer Farbstoff enthalten, welcher bisher nicht in krystallisirter Form dargestellt werden konnte. Derselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Ligroin und fetten Oelen. Diese Lösungen besitzen eine schöne rothe Färbung. Alkalilauge löst es mit blauer Farbe, Säuren scheiden es aus der Lösung als rothen Niederschlag ab. Mit Baryt bildet es einen unlöslichen Lack.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein Diacetat: $C_{15} H_{12} (C_2 H_3 O)_2 O_4$ (*70*).

Concentrirte Schwefelsäure löst das Alkannin mit blauer Farbe. Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure und Bernsteinsäure.

Das Alkannin giebt beim Destilliren mit Zinkstaub Methylanthracen (*93*).

In Form eines Alkannawurzelextrakts dient der Farbstoff fast ausschliesslich zum Färben von fetten Oelen, Pomaden, Tinkturen etc.

Der Safran (Blüthennarben von Crocus sativus) verdankt nach Quadrat (*71*) und Weiss (*72*) seine gelbe Farbe einem Glucosid $C_{48} H_{68} O_{18}$ (*73*). Dasselbe spaltet sich nach Angabe dieser Chemiker in Crocin $C_{16} H_{18} O_6$, Zucker und ein ätherisches Oel.

R. Kayser (*74*), welcher das Polychorit als Crocin, das Crocin als Crocetin bezeichnet, ertheilt Ersterem die Formel $C_{44} H_{70} O_{28}$, Letzterem $C_{34} H_{46} O_9$. Nach seinen Beobachtungen spaltet sich Ersteres in Crocetin und Safranzucker $C_6 H_{12} O_6$, während das von den früheren Untersuchern gefundene ätherische Oel ein Produkt des Safranbitters (Picrocrocins) ist.

Mit dem Namen Crocin bezeichnen L. Meyer (*73*) und Rochleder ferner ein in den chinesischen Gelbschoten (Gardenia grandiflora) enthaltenes Glucosid $C_{58} H_{86} O_{31}$. Dasselbe spaltet sich in Zucker und Crocetin $C_{34} H_{36} O_4$. Da alle diese Körper nur in amorphem Zustande gewonnen wurden, müssen obige Formeln als zweifelhaft angesehen werden.

Lo-Kao (Chinesisches Grün).

Unter obiger Bezeichnung kommt ein grüner Farbstoff in den Handel, welches aus der Rinde verschiedener Rhamnusarten (Rh. utilis, Rh. chlorophlorus) bereitet wird, und grösstentheils aus dem Thonerde- und Kalklack einer glycosidartigen Säure besteht.

Letztere wird von Cloëz und Guignet (*75*) als Lokaïn, von Kayser (*76*) als Lokaonsäure bezeichnet.

Nach Cloëz und Guignet kommt dem Körper die Zusammensetzung $C_{28} H_{34} O_{17}$ zu (*75*). Durch Kochen mit Säuren wird das Lokaïn in Glukose und Lokaëtin $C_9 H_8 O_5$ zerlegt.

Kayser ertheilt dem Lokaïn (Lokaonsäure) die Formel $C_{42} H_{48} O_{27}$ dem Lokaëtin (Lokansäure) die Formel $C_{36} H_{36} O_{21}$. Bei Bildung des Letzteren erhielt er nicht Glucose, sondern einen diesem isomeren, inactiven Zucker, den er Lokaose nennt.

Das Lokaïn bildet eine tief blauschwarze, beim Reiben metallischglänzende, in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol unlösliche Masse. In Alkalien löst es sich leicht mit blauer Farbe welche durch Reduktionsmittel in eine rothe übergeführt wird.

Das Ammoniaksalz bildet bronzeglänzende Krystalle. Die übrigen Salze sind amorph, die der Erd- und Schwermetalle unlöslich.

Das Lokaëtin (Lokansäure) bildet ein violettschwarzes, ebenfalls nur in Alkalien, und zwar mit violetter Farbe lösliches Pulver.

Seine Salze sind denen des Lokaïns ähnlich und sämmtlich amorph.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff geht es nach Kayser in eine krystallinische, schwefelhaltige Substanz über.

Concentrirte Schwefelsäure erzeugt einen bräunlichen, amorphen Körper nach Cloëz und Guignet $C_7 H_6 O_4$, nach Kayser $C_{36} H_{26} O_{16}$.

Sämmtliche für die beschriebenen Körper aufgestellten Formeln müssen als zweifelhaft angesehen werden, da die Natur der Substanzen wenig Garantie für ihre Reinheit bietet, und die Analyse kaum im Stande ist über die wahre Grösse des Moleküls zu entscheiden.

Das Lo-Kao wird, namentlich von den Chinesen, zum Färben von Baumwolle und Seide angewandt. Es scheint sich im alkalischen Bade direkt auf der Baumwolle zu fixiren, wird häufig jedoch auch in reducirter Form als Küpe gefärbt.

Als Reduktionsmittel lassen sich Zinnchlorür oder Schwefelammonium anwenden.

Die erzeugte Nüance ist ein schönes, blaustichiges Grün von grosser Lichtbeständigkeit.

Cochenille.

Die getrockneten Weibchen von Coccus cacti coccinellifera, welche auf verschiedenen Cactus-Arten lebt, bilden das unter dem Namen Cochenille geschätzte Farbmaterial.

Die Cochenille verdankt ihre färbenden Eigenschaften der Carminsäure, einem Glucosid von der Zusammensetzung $C_{17} H_{16} O_{10}$ (77).

Die Carminsäure wird durch Fällen des wässrigen Cochenilleauszugs mit Bleiacetat und Zerlegen des erhaltenen Bleilacks mit Schwefelwasserstoff dargestellt.

Aus Alkohol umkrystallisirt bildet sie eine purpurbraune, beim Zerreiben roth werdende Masse, welche sich leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether löst. Sie ist eine schwache zweibasische Säure, welche mit Alkalimetallen leicht lösliche, mit Erd- und Schwermetallen unlöslich violett gefärbte Salze bildet. Dieselben sind bisher sämmtlich nur amorph erhalten worden.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sich die Carminsäure in Carminroth $C_{11} H_{12} O_7$ und einen Zucker $C_6 H_{10} O_5$. Im Uebrigen liefert sie bei entsprechender Behandlung ziemlich dieselben Zersetzungsprodukte wie das unten beschriebene Carminroth.

Lässt man eine ammoniakalische Lösung der Carminsäure längere Zeit stehen, so scheint sich ein stickstoffhaltiger Körper zu bilden, welcher ganz veränderte Farbeigenschaften zeigt und unter dem Namen der ammoniakalischen Cochenille in der Färberei Verwendung findet.

Carminroth.

$C_{11} H_{12} O_7$.

Durch Fällen der durch verdünnte Schwefelsäure zerlegten Carminsäure mit Bleizucker, und Zerlegen des Bleilacks mit Schwefelwasserstoff, erhält man das Carminroth in Form einer dunkelrothen grünschillernden Masse, welche leicht mit rother Farbe in Alkohol und Wasser, nicht in Aether löslich ist. Durch Reduktionsmittel geht es in einen farblosen Körper über. Beim Schmelzen mit Kali liefert es Coccinin (*80*), beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, Ruficarmin (*82*).

Durch Kochen mit Salpetersäure wird es in Trinitrococcussäure (Trinitrocresotinsäure) übergeführt (78).

$$C_7 H_3 \begin{cases} OH \\ (NO_2)_3 \\ COOH \end{cases}$$

Durch Einwirkung von Brom geht es in zwei Körper α Bromcarmin $C_{10} Br_4 H_4 O_3$ und β Bromcarmin $C_{11} H_5 Br_3 O_4$ über (*81*).

Ruficoccin. ($C_{16} H_{10} O_6$.) Beim Erhitzen von Carminroth mit Schwefelsäure auf 130—140° entsteht Ruficoccin $C_{16} H_{10} O_6$ neben einem Körper $C_{32} H_{20} O_{13}$ (*82*).

Das Carminroth besitzt die Eigenschaften einer zweibasischen Säure und bildet Salze, welche denjenigen der Carminsäure ähnlich sind.

Coccinin $C_{14} H_{12} O_5$ (*80*). Entsteht beim Schmelzen von Carminsäure oder Carminroth mit Kali.

Gelbe in Wasser unlösliche, in Alkohol und Alkalilauge lösliche Blättchen. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption zuerst grün, schliesslich roth. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Braunstein blau gefärbt.

Ruficoccin $C_{16} H_{10} O_6$ (*82*). Ziegelrothes, in Wasser und Aether

wenig, in Alkohol leicht lösliches Pulver. In Alkalien mit brauner Farbe löslich.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub geht es in einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ über.

Ruficarmin (*82*). Carminrothes in Wasser unlösliches, in Alkohol leicht lösliches Pulver.

α Bromcarmin. $C_{10}H_4Br_4O_3$ (*81*). Farblose, in Alkalilauge lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 248°. Geht beim Kochen mit Alkalilauge in Oxybromcarmin über, welches sich wie eine Oxysäure von der Formel:

$$C_9H_4Br_2O_2{<}^{OH}_{COOH}$$

verhält (*81*).

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bildet dasselbe eine Säure von der Formel $C_9H_6Br_2O_4$, wahrscheinlich Bibromoxytoluylameisensäure: $C_7H_5OBr_2COCOOH$. Daneben entsteht Dibrommethoxylmethylphtalsäureanhydrid:

$$CH_3 - C_6Br_2 \begin{matrix} - OCH_3 \\ - CO \\ - CO \end{matrix} \begin{matrix} \\ > O \end{matrix} \ (81).$$

β Bromcarmin. $C_{11}H_5Br_3O_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 232°. Bildet mit Alkalien rothe zweiatomige Salze.

Geht durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Bibromoxymethylbenzoylbicarbonsäure

$$C_7H_4OBr_2{<}^{COOH}_{CO-COOH}$$

über; daneben entsteht Dibrommethoxymethylphtalsäureanhydrid (*81*).

Carmin. Ein aus Cochenille dargestelltes und unter obigem Namen in den Handel kommendes Präparat findet als feine Malerfarbe, als Schminke, sowie zum Färben von Zuckerwaaren, Früchten etc. starke Verwendung.

Der Carmin bildet rothe, poröse, specifisch leichte Massen, welche sich leicht zu einem rothen Pulver zerreiben lassen. Er ist unlöslich in Wasser und Weingeist, löst sich jedoch, wenn er nicht wie dieses häufig geschieht, mit Talk, Stärke etc. vermischt ist, leicht und ohne Rückstand in wässrigem Ammoniak.

Nach den über seine Darstellung vorliegenden, sehr ungenau Angaben wird er durch Versetzen des wässrigen Cochenilleau mit Alaun dargestellt. Er scheidet sich bei längerem St Form eines zarten Schlamms aus.

Nach Untersuchungen von Liebermann (*83*) enthält der Carmin ca. 3 % Thonerde und ebensoviel Kalk. Daneben aber ca. 20 % eiweissartige Stoffe. Da Kalk und Thonerde in die ammoniakalische Lösung übergehen und sich darin durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen lassen, so scheint hier ein eigenthümlicher Lack des Carminroths vorzuliegen, in welchem vermuthlich auch die eiweissartigen Stoffe eine Rolle spielen.

Die Nüance des Carmins, namentlich seiner ammoniakalischen Lösung ist übrigens von der des Carminroths erheblich verschieden.

Letztere Lösung hat, namentlich früher, vielfach als rothe Tinte Verwendung gefunden.

Die Cochenille wird in der Färberei zur Erzeugung scharlachrother Töne benutzt. Vor Entdeckung der rothen Azofarbstoffe war sie fast das einzige in der Wollfärberei zu diesem Zweck benutzte Material, in letzter Zeit hat jedoch ihr Consum in Folge der Concurrenz, welche ihr diese künstlichen Farbstoffe machen, erheblich abgenommen. Weder Carminsäure noch Carminroth werden direkt von der Faser fixirt. Die schön scharlachrothe Nüance kommt allein dem Zinnoxydlack der Carminsäure, oder vielleicht des daraus abgespaltenen Carminroths, zu.

Um Wolle scharlachroth zu färben, kocht man sie mit einem wässrigen Cochenilleaufguss (meist wird die zerkleinerte Cochenille direkt ins Färbebad gethan) unter Zusatz von Zinnchloridlösung, welchem häufig noch Weinstein, Oxalsäure und andre Körper hinzugefügt werden.

Zur Herstellung gelblicher Töne kann mit Wau, Quercetin oder Gelbholz beliebig nüancirt werden.

Der Thonerdelack besitzt eine violette, der Eisenlack eine schwärzlich graue Nüance. Des letzteren Umstands wegen müssen alle eisenhaltigen Beizen, eisenhaltiges Wasser etc. in der Cochenillefärberei streng vermieden werden.

Die ammoniakalische Cochenille (siehe oben) erzeugt einen carmoisinrothen Zinnlack.

In der Baumwollfärberei findet die Cochenille nur beschränkte Verwendung. Cochenillelacke werden häufig mit Albumin aufgedruckt und durch Dämpfen befestigt.

Unter dem Namen Florentinerlack findet ein Produkt als Malerfarbe Verwendung, welches durch Versetzen eines Cochenilleauszugs mit Alaun und Fällen mit Soda oder Kreide dargestellt wird. Das-

selbe enthält den Carminsäure-Thonerdelack, meistens gemengt mit überschüssiger Thonerde und Kreide.

Die unter dem Namen Lak-Lak oder Lak-Dye in den Handel kommenden Farbmaterialien enthalten nach R. E. Schmidt (*95*) nicht Carminsäure, wie bisher meistens angenommen wurde, sondern die Laccainsäure $C_{16}H_{12}O_8$.

Es stimmt dieses mit den Erfahrungen praktischer Färber überein, nach welchen der Lak-Dye die Cochenille an Lichtechtheit, sowie an Wiederstandsfähigkeit gegen Alkalien erheblich übertreffen soll.

Der Lak-Dye verdankt seinen Farbstoffgehalt ebenfalls einer Schildlaus (Coccus lacca oder Coccus ficus). Es leben diese Schildläuse auf den Zweigen von Ficus religiosa und Ficus indica und werden durch das in Folge ihres Stiches ausfliessende Harz eingehüllt.

Das von den Zweigen abgekratzte Harz dient zur Herstellung des Schellacks. Man schmilzt dasselbe, presst es durch Leinwand und bringt den Rückstand, welcher aus Schildläusen, anhängendem Harz, Rindenstückchen etc. besteht, unter obiger Bezeichnung als Farbmittel in den Handel.

Diese Produkte werden in ähnlicher Weise wie Cochenille in der Wollfärberei verwendet, erzeugen jedoch weniger reine, etwas bräunliche Färbungen.

Aehnliche Farbstoffe enthält ausserdem der Kermes (Coccus ilicis, C. baphia), welcher in der Färberei wohl kaum noch Verwendung findet.

Auch andre den Schildläusen zugehörige Insekten wie Coccus polonicus, C. fragariae etc. enthalten rothe Farbstoffe.

Farbstoff der Purpurschnecken (*84*, *85*).

Aus dem Saft gewisser Schneckenarten (Purpurea lapillus, P. haemastoma, sowie verschiedene Arten von Murex) bildet sich unter dem Einfluss des Sonnenlichtes ein rothvioletter Farbstoff, welcher im Alterthum als Farbmaterial hoch geschätzt wurde. Der Farbstoff (Punicin) (*84*) ist nach Schunck unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löst sich wenig in Benzol und Eisessig, leicht in siedendem Anilin, sowie in concentrirter Schwefelsäure (*85*). Er sublimirt theilweise unzersetzt in metallglänzenden Blättchen.

Nach der Ansicht von Witt enthält der Farbstoff der Purpurschnecken Indigblau, gemischt mit einem rothen Farbstoffe von geringerer Lichtbeständigkeit. Auf alten Purpurgewändern ist Letzterer

im Laufe der Zeit gebleicht, so dass nur noch der blaue Indigogrund erhalten blieb. Vergl. Witt, Technologie der Gespinnstfaser. 1888 (Viewegs Verlag). (*98*).

Cachou de Laval (*97*).

Unter obiger Bezeichnung findet ein Produkt technische Verwendung, welches durch Schmelzen aller möglicher organischer Substanzen (Sägemehl, Kleie, Fäces) mit Schwefelnatrium dargestellt wird.

Diese, zuerst von Croissant und Betonnière dargestellten Produkte enthalten eigenthümliche schwach saure Farbstoffe, welche schwefelhaltig sind. Letztere sind im Stande die Baumwolle im alkalischen Bade direkt anzufärben. Die Nüance ist ein unbestimmtes Braun, wird jedoch durch Metallsalze (wie Kupfer- und Eisensalze) in verschiedener Weise modificirt. Trotz des sehr unangenehmen Geruchs finden diese Produkte eine ziemlich starke Verwendung in der Baumwollfärberei. Man färbt sie direct, und nüancirt durch eine Passage von Eisen-, Kupfersalzen oder Kaliumbichromat.

Die so erhaltenen Färbungen besitzen eine grosse Seifenbeständigkeit. Gleich dem Canarin und den baumwollfärbenden Tetrazofarbstoffen, dient der auf der Pflanzenfaser fixirte Körper als Beize für basische Farbstoffe, man kann daher mit diesen in beliebiger Weise nachfärben.

Durch Schmelzen von Natriumacetat mit Schwefel erhielt E. Kopp ein Produkt, welches dem Cachou de Laval in seinen Eigenschaften ähnlich war.

Literaturnachweise.

Die Literaturnachweise sind in folgende Gruppen eingetheilt:

1. Einleitung.
2. Nitrokörper.
3. Azofarbstoffe.
4. Oxychinone und Chinonoxime.
5. Ketonimide und Hydrazide.
6. Triphenylmethanfarbstoffe.
7. Chinonimide und Azinfarbstoffe.
8. Anilinschwarz, Indulin und Nigrosin.
9. Chinolin und Acridinfarbstoffe.
10. Indigfarbstoffe.
11. Euxanthinsäure, Galloflavin, Canarin und Murexid.
12. Farbstoffe unbekannter Constitution.

Abkürzungen.

Ber. = Berichte der deutschen chem. Gesellschaft Berlin.
Annal. = Annalen d. Chemie und Pharmazie (jetzt Liebig's Annalen).
Journ. f. pr. Ch. = Journal für praktische Chemie.
Jahresb. = Jahresbericht über die Fortschritte d. Chemie (Giessen, Ricker's Verlag).
Friedl. = Dr. P. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation. (Berlin, Julius Springer, 1888.)

Einleitung. *1*) Runge, Poggendorff's Annal. 31. pag. 65 und 512 Reichenbach, Schweiger's Journ. f. Ch. 68 p. 1 — *2*) Natanson Annal. 98 p. 297 — *3*) Hofmann Jahresb. 1858 p. 351 — *4*) Renard frères et Franc Brev. d'invent. v. 8. April 1859 nebst 5 Zusatzpatenten — *5*) Gerber-Keller Brev. d'invent. v. 29. Oct. 1859 — *6*) Medlock Engl. Patent v. 18. Jan. 1860, Nicholson Engl. Pat. v. 26. Jan. 1860 — 7) Girard u. de Laire Brev. d'in-

vent. v. 26. Mai 1860 — *8*) Brev. d' invent. v. 10. Dec. 1861 — *9*) Kolbe u. Schmitt Annal. 119 p. 169 — *10*) Nicholson Monit. scientif. 7 p. 5; Brev. d'invent. v. 10. Juli 1862 — *11*) Monnet et Dury, Brev. d'invent. v. 30. Mai 1862 — *12*) Wanklyn Engl. Pat. Nov. 1862 — *13*) A. W. Hofmann Compt. rend. 54 p. 428; 56 p. 1033 u. 945; 57 p. 1131; Jahresb. 1862 p. 428; Zeitschr. f. Ch. 1863 p. 393 — *14*) Usebe, Brev. d'invent. v. 28. Oct. 1862 — *15*) Lightfoot Engl. Pat. v. 17. Jan. 1863; Brev. d'invent. v. 28. Jan. 1863 — *16*) Martius u. Griess Zeitschr. f. Ch. IX p. 132 — *17*) Caro u. Griess Zeitschr. f. Ch. X p. 278 — *18*) Caro u. Wanklyn Journ. f. pr. Ch. 100 p. 49 — *19*) Keisser Brev. d'invent. v. 18. April 1866 — *20*) Girard, de Laire u. Chappotot Brev. d'invent. v. 21. März 1866; 16. März 1867 — *21*) Hofmann u. Girard Ber. II p. 447 — *22*) Rosenstiehl Bull. de l. Soc. industr. d. Mulhouse 1869 — *23*) Ber. II p. 14 — *24*) Hofmann u. Geyger Ber. V p. 526 — *25*) Hofmann Ber. VI p. 352 — *26*) E. u. O. Fischer Ann. 194 p. 274 — *27*) D. Patent v. 15. Dec. 1877 Nr. 1886. — *28*) Ber. IX p. 1035 — *29*) E. u. O. Fischer Ann. 206 p. 130 — *30*) Döbner Ber. XI p. 1236 — *31*) D. Pat. Nr. 11857 v. 19. März 1880 — *32*) Witt u. Köchlin D. Pat. Nr. 15915 u. Nr. 19580 — *33*) Caro u. Kern Americ. Patente v. 25. Dec. 1883; 22. April, 8. Juli u. 2. Dec. 1884.

Nitrokörper. *1*) Laurent Annal. 43 p. 219 — *2*) Schmitt u. Glutz Ber. II p. 52 — *3*) Schunck Ann. 39 p. 6; 65 p. 234 — *4*) Piccard Ber. VIII p. 685 — *5*) Martius u. Wichelhaus Ber. II p. 207 — *6*) Martius Zeitschr. für Chem. 1868 p. 80 — 7) Darmstädter u. Wichelhaus Annal. 152 p. 299 — *8*) D. Patent 10785 v. 28. Dec. 1879; Friedl. p. 327 — *9*) Lauterbach Ber. XIV p. 2028 — *10*) Merz u. Weith Ber. XV p. 2714 — *11*) Gnehm Ber. IX p. 1245 — *12*) Hlasiwetz Annal. 110 p. 289; Baeyer Jahresb. 1859 p. 458 — *13*) Schering D. Patent 15117 u. 15889.

Azofarbstoffe. *1*) Liebermann Ber. XVI p. 2858 — *2*) Zincke Ber. XVIII p. 3132 — *3*) Zincke u. Bindewald Ber. XVII p. 3026 — *4*) Spiegel Ber. XVIII p. 1479 — *5*) Griess u. Martius Zeitschr. f. Ch. 1866 p. 132 — *6*) Kekulé Zeitschr. f. Ch. 1866 p. 688 — 7) Janowsky Ber. XIX p. 2157 — *8*) Grässler D. Pat. 4186; Friedl. p. 439 — *9*) Griess Ber. XV p. 2183 — *10*) Griess Ber. X p. 528 — *11*) Witt Chemikerzeit. 1880 Nr. 26 — *12*) Witt Ber. XII p. 259 — *13*) Nietzki Ber. X p. 662; X p. 1155 — *14*) Nölting u. Witt Ber. XII p. 77 — *15*) Nietzki Ber. XIII p. 472 — *16*) Nölting u. Forel Ber. XVIII p. 2681 — *17*) Hofmann Ber. X p. 213 — *18*) Witt Ber. X p. 656 — *19*) Mixter Amer. chem. Journ. 5 p. 282 — *20*) Nietzki Ber. XVII p. 345 — *21*) Lippmann u. Tleisner Ber. XV p. 2136; XVI p. 1415 — *22*) Nölting Ber. XVIII p. 1143 — *23*) Annal. 75 p. 74 — *24*) Ann. 135 p. 164 — *25*) Caro u. Griess Zeitschr. f. Ch. 1867 p. 278 — *26*) Buckney Ber. XI p. 1453 — *27*) A. W. Hofmann Ber. X p. 28 — *28*) Griess Annal. 137 p. 60 — *29*) Weselsky u. Benedikt Ber. XII p. 228 — *30*) Perkin u. Church Annal. 129 p. 108 — *31*) Griess Annal. 154

p. 211 — *32*) Kekulé u. Hidegh Ber. III p. 234 — *33*) Kimmich Ber. VIII p. 1026 — *34*) Wallach u. Kiepenheuer Ber. XIV p. 2617 — *35*) Baeyer u. Jäger Ber. VIII p. 148 — *36*) Griess Ber. XI p. 2192 — *37*) Witt Ber. XI p. 2196 — *38*) Jäger Ber. VIII p. 1499 — *39*) Liebermann u. Kostanecki Ber. XVII p. 130 u. 882 — *40*) Wallach u. Schulze Ber. XV p. 3020 — *41*) Mazzara Gaz. chim. Jt. 9 p. 424 — *42*) Nölting u. Kohn Ber. XVII p. 351 — *43*) Nietzki Ber. XVII p. 344 u. 1350 — *44*) Griess Ber. XVII p. 608 — *45*) Meister, Lucius u. Brüning D. Pat. Nr. 3229 v. 24. April 1878; Friedl. p. 377 — *46*) Wallach Ber. XV p. 2825 — *47*) D. Patent 5411 v. 12. März 1882; Friedl. p. 358 — *48*) D. Patent Nr. 20402 v. 30. März 1882; Friedl. p. 373 — *49*) Griess Ber. XIV p. 2032 — *50*) Griess Ber. X p. 527 — *51*) D. Pat. 15250 v. 22. Jan. 1880 — *52*) Stebbins Ber. XIII p. 716 — *53*) Frankland Journ. of Ch. Sc. 37 p. 747 — *54*) D. Patent 15117 v. 10. Dec. 1880; Friedl. p. 324 — *55*) D. Pat. 22707 v. 9. Sept. 1882; Friedl. p. 539 — *56*) Griess Ber. IX p. 627 — *57*) Griess Ber. XVI p. 2028 — *58*) D. Pat. 22714 v. 8. Nov. 1882; Friedl. p. 453 — *59*) Caro u. Schraube Ber. X p. 2230 — *60*) Nietzki Ber. XIII p. 1838 — *61*) D. Patent 18027 v. 18. März 1882; Friedl. p. 364 — *62*) Journ. of chem. Soc. Novemb. 1883; März 1884 — *63*) Witt D. Pat. 26012 v. 27. Febr. 1883; Friedl. p. 391 — *64*) D. Pat. 28753 v. 27. Febr. 1884; Friedl. p. 470 — *65*) Paul D. Pat. 28820 v. 13. Dec. 1883; Friedl. p. 447 — *66*) D. Pat. 31658 v. 14. Juni 1884; Friedl. p. 465 — *67*) D. Pat. 30598 v. 1. Juni 1884; Friedl. p. 552 — *68*) Cassella D. Pat. v. 14. April 1886; Friedl. p. 451 — *69*) Farbwerke Bayer D. Pat. v. 17. März 1885; Friedl. p. 473 — *70*) Farbwerke Bayer D. Pat. v. 18. Nov. 1885; Friedl. p. 488—491 — *71*) Schultz Ber. XVII p. 463 — *72*) Roussin u. Poirrier D. Pat. Nr. 6715 — *73*) Meister, Lucius u. Brüning D. Pat. Nr. 3229 v. 24. April 1878 — *74*) Griess Ber. XIII p. 1956 — *75*) Claus u. Oehler Ber. XV p. 312 — *76*) Bayer u. Duisberg Ber. XX p. 1426 — *77*) Weinberg Ber. XX p. 2906 u. 3353 — *78*) D. P. 38735 v. 29. Jan. 1886; Friedl. p. 510 — *79*) Bender u. Schultz Ber. 19 p. 3234.

Oxychinone und Chinonoxime. *1*) Rochleder Annal. 80 p. 324 — *2*) Schunck Annal. 66 p. 176; Jahresb. 1855 p. 666. — *3*) Gräbe u. Liebermann Annal. Spl. 7 300; Ber. 2 p. 14, 332, 505; 3 p. 359 — *4*) Baeyer u. Caro Ber. 7 p. 972 — *5*) Schunck Jahresb. 1874 p. 446 — *6*) Schützenberger Farbstoffe (Berlin 1870) 2 114 — *7*) Baeyer Ber. 9 p. 1232 — *8*) Diehl Ber. 11 p. 187 — *9*) Perkin Jahresb. 1874 p. 485 — *10*) Stenhouse Annal. 130 p. 343 — *11*) Perger Journ. f. pr. Ch. 18 p. 184 — *12*) Gräbe u. Liebermann Annal. 160 p. 144 — *13*) Widman Ber. 9 p. 856. — *14*) Engl. Pat. 1936 v. 25. Juni 1869 — *15*) Perkin Engl. Pat. 1948 v. 26. Juni 1869 — *16*) Meister, Lucius u. Brüning Jahresber. 1873 p. 1122 — *17*) Perkin Ber. 9 p. 281 — *18*) Rosenstiehl Bullet. de la Soc. chim. 26 p. 63 — *19*) Schunck u. Römer Ber. 12 p. 584 — *20*) Strecker Annal. 75 p. 20 — *21*) De Lalande Jahresb. 1874 p. 486 — *22*) Vogel Ber. 9 p. 1641 —

23) Lepel Ber. 9 p. 1845; 10 p. 159 — *24*) Auerbach Jahresber. 1874 p. 488 — *25*) Perkin Jahresber. 1873 p. 450 — *26*) Schunck u. Römer Ber. 9 p. 679; 10 p. 1823; 13 p. 42 — *27*) Caro Ber. 9 p. 682 — *28*) Prudhomme Bullet. de la Soc. de Mulhouse 28 p. 62 — *29*) Gräbe Annal. 201 p. 333 — *30*) Journ. of chem. Soc. 35 p. 800 — *31*) D. Pat. 17695 v. 14. Aug. 1881; Friedl. p. 168 — *32*) Fitz Ber. VIII p. 631 — *33*) Kostanecki Ber. XX p. 3133 — *34*) Fuchs Ber. VIII p. 625 u. 1026 — *35*) Liebermann u. Kostanecki Ber. XVIII p. 2138 — *36*) Jacobsen u. Julius Ber. XX p. 2588 — *37*) Kostanecki Ber. XX p. 3143 — *38*) Hoffmann Ber. XVIII p. 46 — *39*) D. Pat. Nr. 28065 v. 19. Jan. 1884; Friedl. p. 335.

Ketonimide und Hydrazide. *1*) D. Pat. 29060 v. 11. März 1884; Friedl. p. 99; Caro u. Kern Americ. Patent 25. Dec. 1883; 22. April, 8. Juli u. 2 Dec. 1884 — *2*) Michler Ber. IX p. 716 — *3*) Kern D. Pat. Nr. 5430 v. 19. März 1887; Friedl. p. 96; Ber. IXX Ref. p. 889 — *4*) Fehrmann Ber. XX p. 2844 — *5*) Gräbe Moniteur scientif. 1887 p. 600 — *6*) Ziegler u. Locher Ber. XX p. 834 — *7*) Gräbe Ber. XX p. 3260.

Triphenylmethanfarbstoffe. *1*) D. Pat. 29060 v. 11. März 1884; Friedl. p. 99; Caro u. Kern Americ. Patente 25. Dec. 1883; 22. April, 8. Juli u. 2. Dec. 1884 — *2*) Böttinger Ber. XII p. 975 — *3*) E. u. O. Fischer Ber. XI p. 950; XII p. 796 u. 2348 — *4*) O. Doebner Ber. XI p. 1236 — *5*) O. Fischer Annal. 206 p. 130 — *6*) D. Pat. 4322 v. 26. Febr. 1878; Friedl. p. 40 — *7*) O. Fischer Ber. XIV p. 2521 — *8*) O. Fischer u. J. Ziegler Ber. XIII p. 672 — *9*) D. Pat. 6714 v. 27. Oct. 1878; Friedl. p. 117 — *10*) D. Pat. 10410 v. 10. Juni 1879 — *11*) D. Pat. 4988 v. 6. Juni 1878 — *12*) E. u. O. Fischer Annal. 194 p. 274 — *13*) Dale u. Schorlemer Ber. X p. 1016 — *14*) D. Pat. 16750 v. 8. Febr 1881; Friedl. p. 57 — *15*) Ph. Greiff D. Pat. 15120 v. 26. Jan. 1881; Friedl. p. 49 — *16*) Rosenstiehl Annal. de Ch. et Phys. (5) 8 p. 192 — *17*) D. Pat. 16710 v. 24. Febr. 1881; Friedl. p. 57 — *18*) D. Pat. 16766 v. 31. Dec. 1881; Friedl. p. 54 — *19*) A. W. Hofmann Ber. VI p. 352 — *20*) Greiff D. Pat. 8251 v. 24. Juni 1879 — *21*) Brunner u. Brandenburg Ber. X p. 1845; XI p. 697 — *22*) O. Fischer u. Körner Ber. XVII p. 98 — *23*) O. Fischer u. Germann Ber. XVI p. 706 — *24*) E. u. O. Fischer Ber. XII p. 798 — *25*) O. Fischer u. Körner Ber. XVI p. 2904 — *26*) Hofmann Ber. XVIII p. 767 — *27*) Lange Ber. XVIII p. 1918 — *28*) Hofmann Compt. rend. 54 p. 428; 56 p. 1033 u. 945; 57 p. 1131; Jahresber. 1862 p. 347 — *29*) Victor Meyer Ber. XIII p. 2343 — *30*) D. Pat. 2096 u. 8764 — *31*) Caro u. Gräbe Annal. 179 p. 203 — *32*) Hofmann u. Girard Ber. II p. 447 — *33*) Hofmann Ber. VI p. 263 — *34*) Beckerhinn Jahresb. 1870 p. 768 — *35*) Schützenberger Matières color. Paris 1867 I p. 506 — *36*) Girard, de Laire u. Chapotot Zeitschr. f. Ch. 1867 p. 236 — *37*) Girard u. de Laire Jahresb. 1862 p. 696 — *38*) Hofmann Jahresb. 1863 p. 417 — *39*) Hofmann N. Handwörterb. d. Ch. 1 p. 626 — *40*) Bulk Ber. V p. 417 — *41*) E. Kopp Künstl. Farbstoffe p. 319 u. 320 — *42*) Usebe

Journ. f. pr. Chem. 92 p. 337; Lauth Bullet. de la Soc. chim. 1861 p. 78; Franz. Pat. v. 26. Juni 1861 — *43*) Hofmann Ber. III p. 761 — *44*) Kolbe u. Schmitt Annal. 119 p. 169 — *45*) Nencki u. Schmitt Journ. f. pr. Ch. (2) 23 p. 549 — *46*) Gräbe u. Caro Ber. XI p. 1350 — *47*) Liebermann u. Schwarzer Ber. IX p. 800 — *48*) Dale u. Schorlemmer Annal. 166 p. 281; 196 p. 77 — *49*) Zulkowsky Annal. 194 p. 119; 202 p. 184; Ber. X p. 1201 — *50*) Caro u. Wanklyn Journ. f. pr. Ch. 100 p. 49 — *51*) Runge Poggend. Annal. 31 p. 65 u. 512 — *52*) Persoz fils, Pelouze Trait. d. Chim. — *53*) Guinon, Marnas et Bonnet Brev. d'invent. 1862 — *54*) Reichenbach Schweiger's Journ. f. Ch. 68 p. 1 — *55*) Liebermann Ber. IX p. 334 — *56*) Hofmann Ber. XI p. 1455; XII p. 1371 u. 2216 — *57*) Döbner XII p. 1462; XIII p. 610 — *58*) Bayer Ber. IV p. 662 — *59*) Claus u. Andreae Ber. X p. 1305 — *60*) Gukassianz Ber. XI p. 1179 — *61*) Rosicki Ber. XIII p. 208 — *62*) Baeyer Annal. 202 p. 68 — *63*) Bayer Annal. 183 p. 1 — *64*) Hofmann Ber. VIII p. 62 — *65*) Bayer Ber. IV p. 457; 663 — *66*) Buchka Annal. 209 p. 261 — *67*) Reichl Dingl. Journ. 235 p. 232 — *68*) A. Kern D. Pat. — *69*) Girard u. de Laire Jahresber. 1867 p. 963.

Chinonimide und Azinfarbstoffe. *1*) Nietzki Ber. 16 p. 464 — *2*) Bindschedler Ber. 16 p. 865 — *3*) Bindschedler Ber. XIII p. 207 — *4*) Witt Ber. XII p. 931 — *5*) Wurster u. Sendtner Ber. XII p. 1803; Wurster Ber. 12 p. 2072 — *6*) Wurster u. Schobig Ber. 12 p. 1809 — *7*) Köchlin u. Witt D. Pat. Nr. 15915; Friedl. p. 283 — *8*) Witt Journ. of the chem. Ind. 1882 — *9*) Cassella D. Pat. Nr. 15915; Zusatzp. Friedl. p. 285 — *10*) Schmitt u. Andressen Journ. f. pr. Ch. (2) 24 p. 435 — *11*) Hirsch Ber. 13 p. 1909 — *12*) Möhlau Ber. 16 p. 2845 — *13*) Bernthsen Ber. 17 p. 611 — *14*) Lauth Ber. 9 p. 1035 — *15*) D. Pat. Nr. 1886 v. 15. Dec. 1877; Friedl. p. 247; Engl. Pat. Nr. 3751 — *16*) Bernthsen Ber. 16 pag. 2903 u. 1025 — *17*) Möhlau Ber. 16 p. 2728 — *18*) Nietzki Ber. 17 pag. 223 — *19*) Koch Ber. 12 p. 592 — *20*) D. Pat. Nr. 12932 v. 14. Juli 1880; Friedl. p. 259 — *21*) Mühlhäuser D. Pat. Nr. 23291 v. 3. Jan. 1883 — *22*) O. N. Witt Ber. 12 p. 939 — *23*) O. N. Witt Journ. of the chem. Ind. 1882 — *24*) Hofmann u. Geyger Ber. 5 p. 526 — *25*) Witt Ber. 18 p. 1119 — *26*) Privatmittheilung — *27*) A. W. Hofmann Ber. 2 p. 374 — *28*) Perkin Jahresber. 1859—1863; Proc. of R. Soc. 35 p. 717 — *29*) Meldola Ber. 12 p. 2065 — *30*) Liebermann Ber. 7 p. 247 u. 1098 — *31*) Weselsky Ann. 162 p. 273 — *32*) H. Köchlin D. Pat. Nr. 19580 v. 17. Dec. 1881; Friedl. p. 269 — *33*) Weselsky u. Benedikt Wiener Monatsh. I, p. 886; Ber. 14 p. 530 — *34*) Brunner u. Krämer Ber. 17 p. 1847 — *35*) Bindschedler u. Busch D. Pat. Nr. 14622 — *36*) Bernthsen Annal. 230 p. 73 u. 211 — *37*) Witt Ber. 18 p. 1119 — *38*) Witt Ber. 19 p. 441 — *39*) Bernthsen Ber. 19 p. 2604; Annal. 236 p. 332 — *40*) Witt Ber. 19 p. 2791 — *41*) Nietzki Ber. 19 p. 3017 u. 3136 — *42*) Witt Ber. 19 p. 3121 — *43*) Nietzki Ber. 19 p. 3017 — *44*) Julius Ber. 19 p. 1365 — *45*) Witt Ber. X p. 873 — *46*) Wiener Mo-

natsh. Juli 1884 — *47*) Pat. Nr. 38573 v. 25. Dec. 1885; Friedl. p. 254 — *48*) R. Nietzki Ber. X p. 1157 — *49*) Nietzki u. Otto Ber. XXI p. 1590 — *50*) Nietzki u. Otto Ber. XXI p. 1598 — *51*) Nietzki u. Otto Ber. XXI p. 1736 — *52*) Witt Ber. XXI p. 719.

Anilinschwarz, Indulin, Nigrosin. *1*) Lauth Bullet. d. l. Soc. Chim. Dec. 1864 — *2*) Castellaz Deutsch. Industriez. 1874 — *3*) Persoz Deutsch. Industriez. 1868 — *4*) E. Kopp Moniteur scientif. 1861 p. 79 — *5*) Rich. Meyer Ber. 9 p. 141 — *6*) Fritzsche Journ. f. pr. Ch. 28 p. 202 — 7) Lightfoot Jahresber. 1872 p. 1076 — *8*) Witz Jahresber. 1877 p. 1239 — *9*) R. Nietzki unpublicirte Beobachtungen — *10*) Coquillon Compt. rend. 81 p. 404 — *11*) Nietzki Ber. 9 p. 616 — *12*) R. Kayser Verh. d. Kgl. Gewerbemuseums z. Nürnberg 1877 — *13*) Witt u. Thomas Ber. 16 p. 1102 — *14*) Calvert, Lowe, Clifft Engl. Patent v. 11. Juni 1860 — *15*) Goppelsröder Jahresber. 1876 p. 702 — *16*) Caro Privatmittheilung — *17*) Nietzki Ber. 17 p. 223 — *18*) Nietzki Ber. 9 p. 1168 — *19*) Lauth Bull. d. l. Soc. chim. Dec. 1864 — *20*) Cordillot Monit. scientif. 6 p. 569 — *21*) Caro u. Dale Dingl. Journ. 159 p. 465 — *22*) Martius u. Griess Zeitschr. f. Chemie 1866 p. 136 — *23*) Hofmann und Geyger Ber. 5 p. 472 — *24*) v. Dechend und Wichelhaus Ber. 8 p. 1609 — *25*) Städeler Dingl. Journ. 177 p. 395 — *26*) Witt Ber. 17 p. 74 — *27*) Witt und Thomas Chem. Soc. 1883 p. 112 — *28*) Kimmich Ber. 8 p. 1028 — *29*) Caro, Neues Handwörterb. d. Chem. Art. Indulin — *30*) Coupier Franz. Patent No. 77854 — *31*) Just. Wolff Chem. News 40 p. 4 — *32*) Kruis Jahresber. 1874 p. 1217 — *33*) Suida u. Lichti Wagners Jahresber. 1884 p. 546 — *34*) Nietzki Ber. 11 p. 1094; Verh. d. Vereins z. Bef. d. Gewerbfleisses Berlin 1877.

Chinolin u. Acridinfarbstoffe. *1*) Jacobsen u. Reimer Ber. 16 p. 1082 — *2*) Hofmann Jahresb. 1862 p. 351 — *3*) Nadler u. Merz Jahresb. 1867 p. 512 — *4*) Hoogewerff und v. Dorp Ber. 17 Ref. p. 48 — *5*) Williams Chem. News 2 p. 219 — *6*) E. Jacobsen D. Pat. 23962 v. 16. Dec. 1882; 23188 v. 4. Nov. 1882; Friedl. p. 161 — 7) Jacobsen u. Reimer Ber. 16 p. 2604 — *8*) Fischer u. Rudolf Ber. 15 p. 1500; Fischer u. Besthorn Ber. 16 p. 68 — *9*) Fischer u. Taeuber Ber. 17 p. 2925 — *10*) Fischer u. Bedall Ber. 15 p. 684 — *11*) Hofmann Jahresb. 1862 p. 346. Ber. 2 p. 379 — *12*) Fischer u. Körner Ber. 17 p. 203 — *13*) Anschütz Ber. 17 p. 434 — *14*) Renouf Ber. 16 p. 1304 — *15*) A. W. Hofmann Ber. 20 p. 5 — *16*) Hlasiwetz u. Gilm Annalen, Supl. II. 191 — *17*) Weidel Ber. XII p. 410 — *18*) Fürth Wiener Monatshefte 2 p. 416 — *19*) Boedecker Annal. 24 p. 228 — *20*) Büchner Annal. 69 p. 40 — *21*) Oehler Patentanmeldung v. 27. Juli 1887, Friedl. p. 167.

Indigfarbstoffe. *1*) Baeyer Annal. Suppl. 7 p. 56 — Baeyer Ber. XV 785 — *2*) Nencki Ber. VII 1593, VIII 336 — *3*) Engler u. Jäneke Ber. IX 1411 — *4*) Nencki Journ. f. pr. Ch. (2) 17, 98 — *5*) Baeyer u. Emmerling

Ber. II 680 — *6*) Baeyer u. Caro Ber. X 692 u. 1262 — 7) Morgan Jahresb. 1877. 788 — *8*) Widmann Ber. XV 2547 — *9*) Lipp Ber. XVII 1072 — *10*) Hofmann u. Königs Ber. XVI 738 — *11*) Forrer Ber. XVII 984 — *12*) Baumann u. Tiemann Ber. XII 1192, XIII 415 — *13*) Baeyer Ber. XIV 1741 — *14*) Baeyer u. Knop Annal. 140. 29 — *15*) Suida Ber. XI 584 — *16*) Erdmann Journ. f. pr. Ch. 24, 11. Laurent ibid. 25. 434 — *17*) Baeyer Ber. XI 1228 — *18*) Friedländer u. Ostermaier Ber. 14. 1921 — *19*) Baeyer Ber. XIII 2259 — *20*) Friedländer u. Wleügel Ber. XVI 2227 — *21*) v. E. Meyer Ber. XVIII Ref. 274, Journ. f. pr. Ch. 30 (2) 467 — *22*) Baeyer Ber. XII 456 — *23*) Baeyer u. Oekonomides Ber. XV 2093 — *24*) Baeyer u. Comstock Ber. XVI 1704 — *25*) Gabriel Ber. XVI 518 — *26*) Claisen u. Shadwell Ber. XII 350 — *27*) Baeyer Ber. XV 50. 746 — *28*) Baeyer Ber. XV 775 — *29*) Schunk Phil. Magazin (4) X 73. XV 29. CXVII 283. Jahresb. 1855 p. 660. 1858 p. 465 — *30*) Fritzsche Ann. 44. 290 — *31*) Sommaruga Annalen 195. 305 — *32*) Schwarz Jahresb. 1863 S. 557 — *33*) Baeyer Ber. XII 1315 — *34*) Crum. Berzelius Jahresber. 4. 189. Berzelius Berz. Jahresb. 4. 190 — *35*) Dumas Annal. 48. 257 — *36*) Loew Ber. XVIII 950 — *37*) Deutsches Patent 32238 v. 28. März 1884; Friedl. p. 145 — *38*) Baeyer u. Emmerling Ber. III 514 — *39*) Engler u. Emmerling Ber. III 885 — *40*) Nencki Ber. VIII 727. VII 1593. IX 299 — *41*) D. Pat. 11857 v. 19. März 1880; Friedl. p. 127 — *42*) Glaser Annal. 143 p. 325. 147 p. 78. 154 p. 137 — *43*) D. Patent 19266 v. 23. Dec. 1881; Friedl. p. 136; D. Patent 19768 v. 24. Febr. 1882; Friedl. p. 140 — *44*) Baeyer u. Drewsen Ber. XV 2856 — *45*) Baeyer u. Drewsen Ber. XVI 2205 — *46*) D. Patent 20255 v. 24. März 1882; Friedl. p. 141 — *47*) Claisen Ber. XIV 350, 2460, 2468 — *48*) Meister, Lucius u. Brüning D. Patent v. 2. Juli 1882; Friedl. p. 142 — *49*) D. Patent 21592 12. Aug. 1882; Friedl. p. 138 — *50*) Gevekoht Annal. 221, 330. D. Patent 23785 v. 13. Jan. 1883; Friedl. p. 139 — *51*) Baeyer u. Bloem Ber. 17. 963 — *52*) P. Meyer Ber. XVI 2261. D. Patent 25136 v. 2. März 1883. 27979 v. 22. Dec. 1883; Friedl. p. 148 u. 149 — *53*) Kekulé Ber. II 748 — *54*) Baeyer Ber. XVI 769 — *55*) Baeyer Ber. XVI 2188 — *56*) Baeyer Ber. XV 782 — *57*) Compt. rend. XII 539 — *58*) Baeyer u. Lazarus Ber. XVIII 2637 — *59*) Baeyer Ber. XIII 2254 — *60*) Forrer Ber. XVII 975 — *61*) Schunk Mem. of Manchester Phil. Soc. (2) XIV 185—237. Ber. XII 1220 — *62*) Liubawin Journ. d. russ. ch. G. 13. 559 — *63*) Schützenberger Jahresb. 1877. 511. Giraud Jahresb. 1880. 586 — *64*) E. Fischer Ber. XIX 1563; XVII 559.

Euxanthinsäure, Galloflavin, Canarin und Murexid.

1) Stenhouse Annal. 51 p. 423 — *2*) Erdmann Journ. f. pr. Ch. 33 p. 190 — *3*) Bayer Annal. 155 p. 257 — *4*) Gräbe u. Ebrard Ber. XV 1675 — *5*) Schmidt Annal. 93 p. 88 — *6*) Spiegel Ber. XV 1964 — 7) Gräbe Ber. XIX 2607 — *8*) v. Kostanecki Ber. 19 p. 2918 — *9*) Wichelhaus u. Salzmann Ber. X 1397 — *10*) Gräbe Ber. XIX 2607 — *11*) Bohn u. Gräbe

Ber. XX 2327 — *12*) D. Patent 37934 v. 20. April 1886 Ber. XX Ref. 34; Friedl. p. 567 — *13*) Prochoroff u. Miller Dingler's Journ. 253 p. 130 — *14*) Mackognikow Journ. d. russ. Chem. Ges. 1884 p. 380 — *15*) Lindow ebendas. 1884 p. 271 — *16*) Liebig Poggend. Annalen 15 p. 546 — *17*) Prout Ann. d. chim. u. phys. 11 p. 48 — *18*) Liebig u. Wöhler Annal. 26 p. 319 — *19*) Fritzsche Annal. 32 p. 316 — *20*) Beilstein Annal. 107 p. 176.

Farbstoffe unbekannter Constitution. *1*) Chevreul Ann. d. chim. et phys. (2) 82 p. 53—126; Leçons de chimie à la teinture II; Journ. de chim. méd. VI 157 — *2*) Erdmann Annal. 44 p. 292 — *3*) Hesse Annal. 109. 332 — *4*) Rammelsberg Jahresb. 1857 490 — *5*) Reim Ber. IV p. 329 — *6*) Buchka Ber. XVII 683 — *7*) Halberstadt u. Reis Ber. XIV 611 — *8*) Hummel und Perkin Ber. XV 2344 — *9*) E. Kopp Ber. VI 447 — *10*) Bolley Journ. f. pr. Ch. 153 p. 351 — *11*) Liebermann u. Burg Ber. IX 1885 — *12*) Benedict Annal. 178. 100 — *13*) Dralle Ber. XVII 372 — *14*) Buchka und Erck Ber. XVIII 1138 — *15*) Wiedemann Ber. XVII 194 — *16*) Loewe, Fresenius Zeitschr. 14 p. 119 — *17*) Wagner Journ. f. pr. Ch. 51 p. 82 — *18*) Hlasiwetz u. Pfaundler Annal. 127 p. 353 — *19*) Benedikt Ber. VIII 606 — *20*) Koch Ber. V 285 — *21*) Hlasiwetz Annal. 112. 109 — *22*) Zwenger u. Dronke Annal. Suppl. 1. 267 — *23*) Bolley Annal. 37. 101 — *24*) Rigaud Annal. 90. 283 — *25*) Liebermann u. Hamburger Ber. XII 1179 — *26*) Rochleder Jahresb. 1859 523 — *27*) Bolley Annal. 115 p. 54 — *28*) Hlasiwetz und Pfaundler Jahresb. 1864 p. 560. Stein Jahresb. 1862 p. 500 — *29*) Stein Journ. f. pr. Ch. 58 p. 309 — *30*) Bornträger Annal. 82 p. 197 — *31*) Hlasiwetz Annal. 96. 123 — *32*) Kane Berzelius Jahresb. 24. 505. Gelatly Jahresb. 1858 473 — *33*) Schützenberger Jahresb. 1868 p. 774 — *34*) Liebermann u. Hörmann Annal. 196. 307 — *35*) Smorawsky Ber. XII p. 1595 — *36*) Moldenhauer Annal. 100 p. 180; Journ. f. pr. Ch. 70 p. 428 — *37*) Rochleder Zeitschr. f. Chem. 1866 p. 602 — *38*) Schützenberger u. Paraf Jahresb. 1861 p. 707. Bullet. de la Soc. chimique 1861. 18 — *39*) Schützenberger u. Bertêche Bullet. d. Mulhouse 35 p. 455. Jahresb. 1868 p. 776 — *40*) Stenhouse Annal. 51 p. 423 — *41*) Erdmann Journ. f. pr. Ch. 33 p. 190 — *42*) Bayer Annal. 155 p. 257 — *43*) Gräbe u. Ebrard Ber. XV 1675 — *44*) W. Schmidt Annal. 94 p. 88 — *45*) Spiegel Ber. XV 1964 — *46*) Wichelhaus und Salzmann Ber. X p. 1397 — *47*) Gräbe Ber. XIX 2607 — *48*) Piccard Journ. f. pr. Ch. 1861 p. 709 — *49*) Mylius Journ. f. pr. Ch. 1864 p. 546 — *50*) Stein Jahresb. 1867 p. 731 — *51*) Etti Ber. XI p. 864 — *52*) Piccard Ber. VI 884 — *53*) Daube Ber. III 609 — *54*) Iwanow-Gajewsky Ber. III 624 — *55*) Kachler Ber. III 713 — *56*) Jackson Ber. XIV 485 — *57*) Wackenroder, Berz. Jahresb. 12. 277 — *58*) Zeise, Annal. 62. 202 — *59*) Husemann Annal. 117. 200 — *60*) Kane Annal. 39. 25 — *61*) Robignet Annal. 15. 292 — *62*) Dumas Annal. 27. 147 — *63*) Liebermann Ber. VII 247, VIII 1649 — *61*) Wartha Ber. IX p. 217 — *62*) Schlieper Annal. 58 p. 362

— *63*) Malin Annal. 136 p. 117 — *64*) Luynes Jahresb. 1864 551 — *65*) Leo Meyer Jahresb. 1847 p. 784 — *66*) Weyermann u. Häfely Annal. 74 p. 226 — *67*) Franchimont Ber. XII p. 14 — *68*) Pelletier Annal. 58 p. 27 — *69*) Bolley u. Wydler Annal. 62 p. 141 — *70*) Carnelutti u. Nasini Ber. 13 p. 1514 — *71*) Quadrat Jahresb. 1851 p. 532 — *72*) Weiss Zeitschr. f. Ch. 1865 p. 552 — *73*) L. Meyer u. Rochleder Journ. f. pr. Ch. 24 p. 1 — *74*) R. Kayser Ber. XVII p. 2228 — *75*) Cloëz u. Guignet Jahresb. 1872 p. 1068 — *76*) Kayser Ber. XVIII p. 3417 — *77*) Schaller Jahresb. 1864 p. 410; Zeitschr. f. Chem. 1865 p. 140 — *78*) Warren d. l. Rue Annal. 64 p. 1 — *79*) Schützenberger Jahresb. 1858 — *80*) Hlasiwetz u. Grabowsky Annal. 141 p. 329 — *81*) Will u. Leymann Ber. XVIII 3180 — *82*) Liebermann u. v. Dorp Annal. 163 p. 105 — *83*) Liebermann Ber. XVIII 1975 — *84*) Lacaze Duthiers, Wagner's Jahresb. 1860 p. 488 — *85*) Schunk Ber. XII p. 1359 — *86*) Perrins Annal. Suppl. II p. 171 — *87*) Fleitmann Annal. 59 p. 160 — *88*) Hlasiwetz u. v. Gilm Annal. Suppl. II p. 191 — *89*) Weidel Ber. XII p. 410 — *90*) Fürth Wiener Monatsh. 2 p. 416 — *91*) Boedecker Annal. 24 p. 228 — *92*) Büchner Annal. 69 p. 40 — *92*) R. Meyer Ber. XII p. 1393 — *93*) Liebermann u. Römer Ber. XX p. 2428 — *94*) J. Schmid Ber. XIX p. 1734 — *95*) R. E. Schmidt Ber. XX p. 1285 — *96*) Arnaud Compt. rend. 102 p. 1119 — *97*) Witt Ber. VII p. 1530 u. 1746 — *98*) Bizio Ber. VI p. 142.

Nachträge.

Azofarbstoffe.

Zu S. 35. Dimethylamidoazobenzol findet hie und da zum Färben von Butter, sowie von Stearinkerzen Verwendung.

Zu S. 56. Salicylsäure-Azofarbstoffe. Die auf Seite 56 erwähnte Eigenschaft der Salicylsäure-Azofarbstoffe, metallische Beizen (Chrom, Thonerde, Eisen) anzufärben, kommt in hohem Maasse den Einwirkungsprodukten von Salicylsäure auf Nitrodiazokörper zu (D. Patent 44170 v. 16. Nov. 1887). Durch Combination von Metanitrodiazobenzol mit Salicylsäure entsteht ein Farbstoff, welcher mit Chromoxyd einen schön gelben und beständigen Lack bildet. Derselbe hat bereits in der Kattundruckerei als Ersatz für Kreuzbeerenextrakt einige Verwendung gefunden.

α Oxynaphtoësäure liefert mit Nitrodiazokörpern braune, gleichfalls beizenfärbende Azofarbstoffe.

Zu S. 59. Sämmtliche aus Amidoazobenzol und seinen Homologen dargestellten Naphtolazofarbstoffe zeigen eine Reaktion, welche ein leichtes Erkennen derselben gestattet: erwärmt man ihre alkalische Lösung mit Zinkstaub, so wird nur das Naphtol oder die Sulfosäure desselben abgespalten, während die betreffende Amidoazoverbindung regenerirt wird.

Triphenylmethanfarbstoffe.

Zu S. 101. Rosanilin. Nach Nölting (Privatmittheilung) liefern die sämmtlichen in der Parastellung methylirten Amidobenzolderivate bei der Oxydation mit Anilin „Rosanilin“.

Sämmtliche metasubstituirten Amine liefern bei der Oxydation mit Paratoluidin kein Rosanilin, gleichgiltig, ob sie freie Parastellen enthalten oder nicht.

Sie lassen sich jedoch bei Anwesenheit freier Parastellen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol (vergl. S. 89) zu Leukokörpern condensiren und liefern dann bei der Oxydation violette Farbstoffe. Ebenso condensiren sich ihre Methylderivate mit Tetramethyldiamidobenzophenon bei Gegenwart von Phosphorchloriden zu Farbstoffen.

Chinonimidfarbstoffe.

Zu S. 135. Methylenblau. Ein durch Patentanmeldung B. 7743 v. 6. Juni 1887 der Bad. Anil. u. Sodafabrik bekannt gewordenes Verfahren zur Darstellung von Methylenblau (siehe Friedländer p. 257) unterscheidet sich von dem auf Seite 135 mitgetheilten Hyposulfitverfahren (D. Pat. 38573. Farbwerke Höchst. Friedländer p. 254) hauptsächlich durch die Reihenfolge der darin vorgenommenen Operationen. Während nach dem Verfahren der Höchster Farbwerke Dimethylparaphenylendiamin bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron und Dimethylanilin oxydirt wird, nimmt die Bad. Anil. u. Sodafabr. die Oxydation des Dimethylparaphenylendiamins nur bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron vor oder behandelt den durch Oxydation dieser Base entstehenden rothen Farbstoff (Wurster's Roth) mit unterschwefligsaurem Natron. Es entsteht dabei nach Bernthsen zunächst Amidodimethylanilinthiosulfosäure:

$$C_6H_3 \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NH_2 \\ SSO_3H, \end{cases}$$

welche durch Reduktion und darauf folgende Behandlung mit Säuren oder Alkalien in Amidodimethylanilinmerkaptan:

$$C_6H_3 \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NH_2 \\ SH \end{cases}$$

und schweflige Säure zerlegt wird.

Beim Zusammenoxydiren dieses Merkaptans mit Dimethylanilin entsteht das Merkaptan des Tetramethylindamins:

$$N \begin{cases} C_6H_3 - N(CH_3)_2 \\ \quad\;\; \diagdown S \\ \qquad\;\; | \\ C_6H_4 = N(CH_3)_2, \end{cases}$$

welches beim Kochen seiner Lösung in Leukomethylenblau übergeht.

Es ist aus der Patentbeschreibung der Höchster Farbwerke nicht ersichtlich, ob beim Oxydiren eines Gemenges von Amidodimethylanilin und Dimethylanilin bei Gegenwart von Hyposulfit das Dimethylanilin schon in Reaktion tritt. Nach Bernthsen (Friedländer p. 245) entsteht auch hier zunächst Amidodimethylaminthiosulfosäure, welche erst später auf das Dimethylanilin unter Bildung von Tetramethylindaminthiosulfosäure:

$$N \begin{array}{l} - C_6 H_3 \begin{array}{l} - N(C H_3)_2 \\ - S - S O_3 \end{array} \\ = C_6 H_4 = N(C H_3)_2 \end{array}$$

reagirt.

Letzterer Körper geht beim Kochen mit verdünnten Säuren in Leukomethylenblau über. Jedenfalls enthält die Patentanmeldung der Bad. Anil. u. Sodafabr. dankenswerthe Aufklärungen über den Verlauf des Hyposulfit-Methylenblauprocesses.

Letzterer scheint übrigens das alte Schwefelwasserstoffverfahren bereits aus dem Felde geschlagen zu haben, da er sowohl erheblich bessere Ausbeuten, als auch einen weit reineren Farbstoff liefert als jenes.

Zu S. 138. Methylenroth. Nach neueren Untersuchungen von Bernthsen (Chemikerzeitung 1888 No. 80) geht das Methylenroth bei der Reduktion unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in Amidodimethylanilinmerkaptan über (vgl. vorstehenden Nachtrag zu Methylenblau). Bei der Behandlung mit Alkalien bildet es Amidodimethylanilinthiosulfosäure:

$$C_6 H_3 \begin{array}{l} - N(C H_3)_2 \\ - N H_2 \\ - S . S O_3 H. \end{array}$$

Auf diese Thatsache hin ertheilt Bernthsen dem Methylenroth die Constitutionsformel:

$$C_6 H_3 \begin{array}{l} - N(C H_3)_2 Cl \\ - N = S. \\ - S - \end{array}$$

Die auf Seite 138 angeführte Bruttoformel: $C_{16} H_{18} N_4 S_4$ muss daher halbirt werden.

Zu S. 140. Oxyindophenole. *Muscarin.* Dieser hierher gehörige Farbstoff wird von der Firma Durand & Huguenin in den Handel gebracht und entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf α Dioxynaphtalin.

Auf tannirter Baumwolle erzeugt er ein mattes Blau. Aus der violetten Lösung der Salze fällen Alkalïen die gelbbraune Base. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blaugrün, beim Verdünnen mit Wasser geht sie durch Blau in Violett über und scheidet schliesslich einen violetten Niederschlag ab.

Azinfarbstoffe.

Zu S. 160. Baseler Blau. D. Patent 40886 v. 23. September 1886. Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf p Ditoluyl-Naphtylendiamin.

Basischer Farbstoff, erzeugt auf tannirter Baumwolle eine indigoähnliche Nüance. In der blauen Lösung erzeugt concentrirte Alkalilauge einen braunen Niederschlag, welcher sich in viel Wasser löst.

Nilblau. Entsteht durch Einwirkung von Metaoxynitrosodimethyl- oder Diäthylanilin auf α Naphtylamin (Patentanmeldung 8401 v. 27. 2. 88).

Der Farbstoff ist in Wasser schwierig, leichter in Alkohol mit blauer Farbe löslich. Alkalien erzeugen einen rothen Niederschlag, welcher sich in Aether mit bräunlicher Fluorescenz löst. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe, welche beim Verdünnen durch Grün in Blau übergeht.

Das Nilblau färbt auf tannirter Baumwolle ähnlich wie Methylenblau, übertrifft letzteres jedoch an Schönheit und Reinheit der Nüance.

Zu S. 157. Giroffle. Dieser von der Firma Durand & Huguenin durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Xylidin dargestellte Farbstoff dürfte ein Homologes des unter dem Namen „Fuchsia“ in den Handel kommenden α Dimethylphenosafranins (Seite 157) sein.

Zu S. 162. Phenylsafranin, welches vermuthlich mit dem Pseudomauveïn von Perkin (S. 162) identisch ist, stellten O. Fischer und E. Hepp (Ber. XXI p. 2620) durch Einwirkung von p Nitrosodiphenylamin auf salzsaures Anilin dar.

Zu S. 163. Fluorindine. Eine fast gleichzeitig von Witt und Caro entdeckte, aber bis jetzt sehr wenig untersuchte Klasse von Farbstoffen ist von Caro mit obigem Namen belegt worden. Die Fluorindine sind blau oder violett gefärbte Körper, welche in alkoholischer oder schwefelsaurer Lösung eine prachtvoll ziegelrothe

Fluorescenz zeigen, welche einigermaassen an das Diazoresorufin erinnert. Sie entstehen einerseits durch Erhitzen des Azophenins (Witt), andererseits durch Erhitzen der Salze von Orthodiaminen (Caro). Erhitzt man Azophenin mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Sieden der letzteren, so bildet sich Fluorindinsulfosäure, deren schwefelsaure Lösung im durchfallenden Licht blau gefärbt ist, im auffallenden ziegelroth fluorescirt.

Induline.

Zu S. 174. Azophenin, das Zwischenprodukt bei der Bildung der Induline (Seite 174), ist nach den Untersuchungen von O. Fischer und C. Hepp (Ber. XXI p. 2617) nichts anderes als Dianilidochinondianilid:

$$C_6H_2 \begin{array}{l} \diagup (N\,C_6H_5)_2 \\ \diagdown (N\,H\,C_6H_5)_2. \end{array}$$

Für das daraus entstehende Indulin 6 B, $C_{36}H_{27}N_5$, stellen dieselben Chemiker die Constitutionsformel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH \diagdown \qquad\quad \diagup N \diagdown \\ \quad C_6H_5N = C_6H_2 \qquad\quad C_6H_4 \\ C_6H_5NH \diagup \qquad\quad \diagdown N \diagup \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5 \end{array}$$

als wahrscheinlich hin.

Sie haben ferner die Bildung von Indulinen und indulinartigen Körpern bei der Einwirkung von den Nitrosoderivaten secundärer Basen auf primäre Amine beobachtet.

Nitrosophenyl α Naphtylamin, sowie Nitrosoäthyl α Naphtylamin reagiren auf Anilin unter Bildung eigenthümlicher rother Farbstoffe, welche Fischer und Hepp „Rosinduline" nennen. Dem aus Nitrosophenylnaphtylamin entstehenden Rosindulin kommt die Zusammensetzung: $C_{28}H_{19}N_3$ zu. Es bildet einsäurige rothe und mehrsäurige grüne Salze, welch letztere schon durch Wasser zersetzt werden.

Chlorhydrat: $C_{28}H_{19}N_3HCl + 1^1/_2 H_2O$. Rothbraune, in Wasser und Alkohol lösliche Prismen.

Sulfat: $C_{28}H_{19}N_3H_2SO_4 + H_2O$.

Farbstoffe unbekannter Constitution.

Zu S. 220. Quercetin. Herzig (Wiener Monatshefte 5 p. 72, 6 p. 863, 9 p. 537) suchte durch Darstellung verschiedener Methyl-,

Aethyl und Acetylderivate und deren quantitative Spaltung die wahre Molekulargrösse des Quercetins festzustellen.

Er kommt dabei zu keinem positiven Resultat, hält jedoch von den vielen bis jetzt aufgestellten Quercetinformeln die Formel: $C_{15}H_{12}O_7$ für die am meisten den Thatsachen entsprechende.

Zu S. 222. Rhamnetin. Herzig (Wiener Monatshefte 9 p. 548) hat gefunden, dass die höchsten Methylderivate von Rhamnetin und Quercetin einander identisch sind. Er fand ferner, dass Rhamnetin beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Jodmethylabspaltung in Quercetin übergeht.

Er schliesst daraus, dass Rhamnetin ein Methylderivat des Quercetins, und zwar mit Zugrundelegung der obigen Quercetinformel, ($C_{15}H_{12}O_7$) ein Dimethylquercetin ist.

In Betreff des übrigen Inhalts der sehr umfangreichen Arbeiten Herzig's, über Quercetin und Rhamnetin, muss auf die Originalliteratur verwiesen werden.

Sachregister.

A.

B.

N.

O.

P.

Q.

R.






GETTY CENTER LIBRARY
3 3125 00969 0740

